ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 AVRIL 1909.

PRÉSIDENCE DE M. BOUCHARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce qu'en raison des fêtes de Pâques la séance du lundi 12 avril est remise au mardi 13 avril.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du Décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de *S. A. S. Albert Ier, prince de Monaco,* pour remplir la place d'Associé étranger vacante par le décès de *Lord Kelvin.*

Il est donné lecture de ce Décret.

M. le **Secrétaire perpétuel** donne lecture de la lettre suivante :

Paris, 29 mars 1909.

« Monsieur le Président,

» Avec la haute situation de Membre associé l'Institut de France m'accorde, pour des travaux qui avaient déjà fait la joie de ma vie, un témoignage d'estime inespéré; aussi n'est-ce pas sans confusion que je reçois un pareil honneur. Et si ma première pensée porte ma gratitude à l'Académie, je songe ensuite à la pléiade des collaborateurs qui, depuis 25 ans, m'ont donné leur concours pour développer une science très jeune, lui fournir des maîtres, des matériaux et un foyer dignes d'elle.

» L'Académie veut bien appuyer ainsi une œuvre qui embrasse toute l'étude de la mer et qui s'est attaché des savants de grande valeur; je l'en remercie avec l'émotion d'un travailleur trop largement récompensé.

» En vous priant de transmettre à l'Académie l'expression de mon attachement, je vous adresse, Monsieur le Président, mes plus affectueux sentiments de nouveau confrère.

» Albert, Prince de Monaco. »

M. le **Président** donne lecture de la dépêche suivante, adressée de Monaco le matin :

« En plus des remercîments que je vous ai fait parvenir dans ma lettre, je vous prie, Monsieur le Président, de transmettre à l'Académie mon regret de ne pouvoir prendre place parmi mes Confrères aujourd'hui; la Commission internationale d'Aérostation scientifique exige ma présence ici. Veuillez recevoir l'expression de mes meilleurs sentiments.

» Albert, Prince de Monaco. »

PALÉOBOTANIQUE. — *Observations sur le* Lepidostrobus Brownii *Brongniart* (*sp.*). Note de M. **R. Zeiller.**

J'ai pu, au cours de ces derniers mois, faire sur un cône de *Lepidodendron* à structure conservée, identifiable au *Lepidostrobus Brownii* Brongniart (sp.), une série d'observations dont certaines me paraissent offrir assez d'intérêt pour que je croie devoir les communiquer à l'Académie.

Je rappelle, tout d'abord, que le *Lepidostrobus Brownii* a pour type un échantillon à structure conservée, d'origine inconnue, représentant la région apicale d'un cône, qui a été décrit et figuré en 1851 par Rob. Brown [1] et qui se trouve aujourd'hui au British Museum; une mince rondelle, détachée de la partie inférieure du même fragment, est conservée dans les collections du Muséum d'histoire naturelle de Paris.

Un échantillon très analogue, consistant en un tronçon de cône correspondant à une région plus inférieure de l'appareil fructificateur, et de provenance également inconnue, était parvenu vers 1840 entre les mains de W.-P. Schimper; il paraissait spécifiquement assimilable au précédent, et Schimper les considérait même l'un et l'autre comme étant probablement « deux fragments d'un seul et même cône [2] ». Ce deuxième échantillon a été scié suivant un plan diamétral, et l'une des moitiés en est conservée au Muséum de Paris avec une rondelle transversale peu épaisse et une coupe diamétrale transparente; l'autre moitié a été acquise par le British Museum.

En 1858, Brongniart signalait à l'Académie [3] un troisième échantillon, qu'il rap-

---

(1) R. Brown, *Some Account of Triplosporite, an undescribed Fossil Fruit* (*Trans. Linn. Soc. London*, t. XX, pt. 3, p. 469-475, pl. 23, 24).

(2) Schimper, *Traité de Paléontologie végétale*, t. II, p. 68. — On s'étonne que Schimper ait pu avoir cette idée, lorsqu'on remarque que le nombre des séries longitudinales d'écailles n'est pas le même sur ces deux échantillons, étant de 26 sur celui de Rob. Brown, et de 28 sur celui de Schimper.

(3) Brongniart, *Notice sur un fruit de Lycopodiacées fossiles* (*Comptes rendus*, t. LXVII, 17 août 1868, p. 421-426).

portait au même type spécifique, trouvé dans un terrain de transport à l'entrée de la vallée du Volp (Haute-Garonne) : il s'agissait cette fois d'un cône complet, renfermant des microsporanges et des macrosporanges, et que Schimper, pour ce dernier motif, désigna peu après sous un nom nouveau, *Lep. Dabadianus*, hésitant à le rapporter au *Lep. Brownii* dans lequel on n'avait observé que les microspores [1]. Une moitié de ce cône se trouve au Muséum de Paris, accompagnée de deux coupes longitudinales transparentes.

Un quatrième échantillon, très fragmentaire, recueilli près de Cabrières, a été mentionné par Schimper comme appartenant au *Lep. Brownii* [2]; il a été considéré plus tard par B. Renault comme une espèce distincte et désigné sous le nom de *Lep. Rouvillei* [3]. Je n'ai pu, malheureusement, en retrouver la trace.

Enfin j'ai signalé à l'Académie, il y a un peu plus d'un an [4], un cinquième tronçon de cône, trouvé dans une cailloutière du Gers, et qui m'a paru devoir être rapporté au *Lep. Brownii*.

J'ai fait connaître en même temps d'autres cônes analogues, mais dans un état de conservation différent, provenant des gîtes de phosphate dinantiens des Pyrénées pour deux d'entre eux, de Cabrières pour le troisième, que j'ai rapprochés du *Lep. Brownii* à raison notamment de la disposition de leurs écailles sporangifères en files verticales bien nettes, mais qui m'avaient paru devoir en être distingués spécifiquement et auxquels j'avais donné le nom de *Lep. Laurenti*.

L'échantillon que j'ai étudié a été mis à ma disposition avec la plus gracieuse obligeance par M. l'abbé Théron, qui, pendant son séjour comme curé à Cabrières, a pu récolter de nombreux fossiles animaux et végétaux dans les lydiennes et les couches à phosphates qui constituent, dans cette région de la Montagne-Noire comme dans les Pyrénées, la base du Dinantien. Ayant eu connaissance, il y a quelques mois, d'une Note publiée par lui en 1900 [5] sur ces fossiles, et frappé de la ressemblance avec le *Lepidostrobus Dabadianus* d'un cône dont il donnait une figure réduite, je lui avais exprimé le désir d'obtenir communication de cet échantillon. Il voulut bien déférer à ma demande et m'autorisa très généreusement à faire tous les sciages que pourrait nécessiter une étude anatomique; je lui exprime ici ma plus vive reconnaissance.

Le cône que j'ai reçu de lui est un cône complet, de forme ellipsoïdale,

---

[1] SCHIMPER, *Traité de Paléontologie végétale*, t. II, p. 69-70.

[2] *Ibid.*, t. II, p. 68.

[3] B. RENAULT, *Cours de Botanique fossile*, t. II, p. 35, pl. 7, fig. 1-3.

[4] R. ZEILLER, *Comptes rendus*, t. CXLV, 9 décembre 1907, p. 1122-1126.

[5] H. THÉRON, *Note sur les gisements de phosphate de chaux du Pic de Cabrières : Faune et Flore des Lydiennes noires* (*Bull. Soc. d'étude des Sc. nat. de Béziers*, t. XXII, p. 105-113).

long de 10cm,5 et mesurant, à sa plus grande largeur, 53mm de diamètre dans un sens, 60mm dans l'autre, identique d'aspect, d'ailleurs, au *Lep. Dabadianus*, à écailles disposées suivant le cycle $\frac{2}{25}$, et rangées en files verticales bien nettes. Il était, lorsqu'il m'est parvenu, recouvert, sur une de ses moitiés, d'une croûte de phosphate que j'ai pu détacher facilement, mais à laquelle sont restées adhérentes cependant quelques parcelles superficielles des écailles.

Tout d'abord l'étude des parcelles ainsi détachées, confirmée par celle de la portion terminale du cône lui-même, m'a montré que les compartiments hexagonaux qu'on voit à la surface du cône représentent, non pas les cicatrices laissées par la chute d'une portion limbaire des écailles, comme on l'avait assez généralement admis [1], mais bien l'extrémité naturelle, seulement un peu corrodée, de ces écailles, lesquelles se terminaient par des écussons faiblement saillants, comparables à ceux de beaucoup de strobiles de Pins. L'extrémité de l'axe du cône ayant subi un arrêt de développement, les écailles terminales ont été dépassées par celles qui étaient insérées au-dessous d'elles et, protégées ainsi contre toute usure, sont restées absolument intactes : les plus développées d'entre elles, longues seulement de 6mm, se montrent, dans ces conditions, sur une coupe radiale, terminées à leur sommet, qui correspond à leur épaisseur maxima, par une saillie en forme de triangle très surbaissé, à angle supérieur arrondi. Par cette absence de limbe foliacé, comme par la disposition de leurs écailles en files verticales régulières, ces cônes diffèrent donc notablement de leurs congénères du Houiller.

La coupe diamétrale du cône révèle, d'ailleurs, une constitution générale identique à celle des cônes dont j'ai parlé en commençant, du *Lep. Dabadianus* en particulier, en ce sens qu'on y observe à la fois des microsporanges et des macrosporanges, ceux-ci occupant près de la moitié de la hauteur.

La structure de l'axe est conforme à celle du *Lep. Brownii*, telle qu'elle a été reconnue sur le type même de l'espèce par M. F.-O. Bower [2], du *Lep. Dabadianus*, et du *Lep. Rouvillei* étudié par B. Renault, comprenant notamment une moelle centrale formée de cellules allongées, entourée d'un

---

[1] Brongniart, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 424. — Schimper, *Traité de Paléontologie végétale*, t. II, p. 59, 67, 69.

[2] F.-O. Bower, *On the Structure of the Axis of Lepidostrobus Brownii, Schimper* (*Ann. of Bot.*, t. VII, p. 329-354, pl. 16, 17).

anneau de bois primaire composé de trachéides rayées, et une écorce moyenne lacuneuse.

L'excellente conservation de cet échantillon m'ayant donné l'espoir que je pourrais y observer la ligule, vainement cherchée par M. Bower sur le *Lep. Brownii* (1), mais reconnue par M. Maslen sur quelques *Lepidostrobus* du Houiller, j'ai fait faire de nombreuses préparations par M. Terrier, préparateur de Minéralogie à l'École des Mines, qui les a exécutées avec une habileté et un soin que je ne saurais trop louer ; mais, bien que ces coupes fussent dirigées exactement suivant le plan radial passant par le faisceau, aucune des écailles arrivées à leur développement normal ne m'a offert de ligule ; il est vrai qu'à la place où aurait dû se trouver cet organe, j'observais une déchirure et une décomposition des tissus dont la constance pouvait donner à penser qu'il y avait eu là originairement des éléments particulièrement délicats, mais qui pouvait aussi avoir été simplement la conséquence d'une déformation accidentelle du cône. J'ai pensé que, si la première hypothèse était exacte, j'aurais quelque chance, sur les écailles supérieures incomplètement développées, de trouver la ligule intacte, et c'est en effet ce qui a eu lieu : l'une des écailles voisines de l'extrême sommet m'a offert un sporange rudimentaire représenté par une émergence pleine, d'environ $0^{mm},80$ de longueur sur $0^{mm},25$ de hauteur, bien reconnaissable néanmoins aux cellules en palissade constitutives de la paroi, et à la suite immédiate de ce sporange, étroitement appliquée contre la face ventrale de l'écaille, une mince languette à section longitudinale triangulaire, longue de $0^{mm},90$, aiguë au sommet, épaisse d'environ $0^{mm},16$ à sa base, et formée d'étroites cellules allongées, larges seulement de 7^{μ} à 13^{μ}, nettement distinctes des cellules adjacentes de l'écaille, qui mesurent 23^{μ} à 25^{μ} de largeur. Sur une écaille située un peu plus bas, portant un sporange bien formé, mais de dimensions réduites et ne renfermant aucune spore, tel que M. Bower en a observé à la même hauteur sur le *Lep. Brownii* (2), j'ai constaté de même l'existence d'une languette de $0^{mm},80$ de longueur, accolée à l'écaille, épaisse seulement de $0^{mm},06$ à sa base, et n'offrant plus, en section radiale, que quelques minces cellules, larges de 7^{μ} à 10^{μ}, le reste du tissu interne ayant disparu.

---

(1) F.-O. BOWER, *Studies in the Morphology of Spore-producing Members* (*Phil. Trans. Roy. Soc. London,* t. 185, B, p. 526).

(2) F.-O. BOWER, *Phil. Trans. Roy. Soc. London,* t. 185, B, p. 527, pl. 48, fig. 99, 100.

Bien que sur ces deux préparations la languette semble adhérente à l'écaille, il y a entre les cellules constitutives de l'une et de l'autre une différence si tranchée qu'il est impossible de ne pas voir là un organe distinct de l'écaille, et cette constitution même, l'étroitesse de ces cellules, concorde avec ce que M. Maslen a observé sur les échantillons du Houiller d'Angleterre. Il ne me paraît donc pas douteux qu'on ait affaire là à la ligule, mais que celle-ci n'ait eu qu'une existence éphémère et que son absence sur les écailles normalement développées doive être attribuée à ce qu'elle ne tardait pas à s'atrophier et à se décomposer.

Enfin une dernière observation, très inattendue et particulièrement intéressante au point de vue histologique, a trait à la constitution des écailles. Celles-ci se montrent en effet, du moins dans la région moyenne et terminale de leur portion dressée, composées de cellules isodiamétriques dont la paroi est hérissée de petites papilles plus ou moins rapprochées, hautes de 6^{μ} à 15^{μ}, généralement un peu renflées à leur sommet et comparables comme aspect à de minuscules glandes capitées (voir *fig.* 1). Je ne crois pas

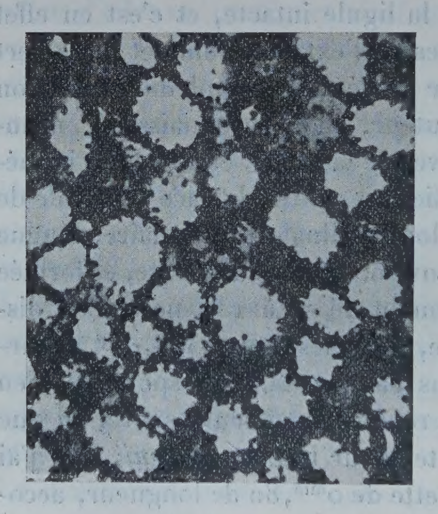


Fig. 1. — Portion de coupe longitudinale d'une écaille. Gross. : 108 diam.



Fig. 2. — Coupe longitudinale passant par le bord d'une écaille. Gross. : 108 diam.

qu'on ait observé jusqu'ici sur aucun végétal, vivant ou fossile, de cellules munies de semblables protubérances internes, bien qu'on puisse, ainsi que M. Van Tieghem m'en a suggéré l'idée, comparer celles-ci, toutes proportions gardées, au pédicelle des cystolithes. Du moins est-il certain que ces sortes de papilles ne sont autre chose que des épaississements locaux de

la membrane, affectant la forme de bâtonnets, et peut-on observer des passages entre elles et des épaississements de forme moins anormale.

Les cellules voisines de la surface externe des écailles, de même que celles qui sont au voisinage immédiat du faisceau axial, sont en effet des cellules spiralées ou rayées, du type qu'on est accoutumé à rencontrer dans le tissu de transfusion, et l'on peut en s'éloignant, soit du bord, soit du faisceau, les voir passer aux cellules à papilles : on voit effectivement, à l'intérieur de certaines cellules, les bandes d'épaississement se renfler de distance en distance en forme de bâtonnets (voir *fig.* 2), et, les bandes qui relient ces bâtonnets s'amincissant et finissant par disparaître, on arrive ainsi par une série d'intermédiaires aux papilles indépendantes, disséminées sans ordre apparent.

J'ajoute que, dans la région moyenne et inférieure des écailles, ces cellules se sclérifient, jusqu'à oblitération complète de leur cavité interne, les épaississements se faisant autour des papilles, et pour les cellules voisines de l'épiderme ou du faisceau le long de leurs cordons transversaux.

Il y avait, naturellement, à rechercher si ce tissu particulier se retrouverait sur les échantillons dont j'ai parlé en commençant et chez lesquels il n'avait pas été signalé; j'ai examiné dans ce but les portions de ces échantillons qui se trouvent dans les collections du Muséum, et je tiens à remercier ici M. le Professeur Lecomte de l'autorisation qu'il a bien voulu me donner, d'en tirer, en tant que de besoin, les préparations nécessaires.

Une coupe tangentielle, faite sur l'extrême bord de la rondelle provenant du type même du *Lep. Brownii,* m'a permis de reconnaître à l'intérieur des écailles, et bien que la conservation en soit fort médiocre, les mêmes cellules à papilles, offrant dans les portions plus profondes le même mode de sclérification.

J'ai fait les mêmes constatations sur les coupes longitudinales du *Lep. Dabadianus,* ainsi que sur l'échantillon du Gers que j'avais signalé.

Par contre, l'échantillon de « *Lep. Brownii* » de Schimper, très mal conservé d'ailleurs, ne m'a rien offert de semblable : les coupes radiales faites dans les écailles y montrent des cellules allongées, disposées en files parallèles au faisceau, mais légèrement onduleuses, présentant un aspect tout différent de celui qu'on observe sur les écailles du *Lep. Brownii.* Je rappelle, d'ailleurs, que B. Renault avait constaté sur cet échantillon l'existence d'un axe ligneux plein, sans moelle centrale [1], caractère qui le différencie également du *Lep. Brownii,* malgré sa ressemblance extérieure avec lui. Il doit donc être distingué spécifiquement, et il ressort de cette constatation qu'il ne faut voir, dans ces curieuses cellules à papilles, qu'un caractère spécifique, qui peut faire défaut chez des formes voisines.

Elles manquent de même chez un autre cône de Cabrières, que M. Delage, profes-

[1] Renault, *Cours de Botanique fossile,* t. II, p. 34, pl. 6, fig. 8.

seur à la Faculté des Sciences de Montpellier, a bien voulu me donner pour l'École des Mines et dont les écailles diffèrent à la fois, par leur structure intime, et du *Lep. Brownii* vrai et de l'échantillon de Schimper; il a, d'ailleurs, une forme un peu différente, plus conique, et ressemble extérieurement à un strobile de Pin.

Enfin j'ai reconnu, sur les échantillons de *Lep. Laurenti,* que les écailles n'étaient pas simplement appliquées contre la face interne de la coque de phosphate ainsi qu'elles le semblaient, mais qu'elles se continuaient dans cette coque et s'y épaississaient jusqu'à se toucher les unes les autres en prenant une section hexagonale comme chez le *Lep. Brownii,* et j'ai pu reconnaître à leur intérieur la même structure et les mêmes cellules à papilles que chez cette dernière espèce.

Il faut donc identifier au *Lep. Brownii*, avec le cône de Cabrières que j'ai étudié, le *Lep. Dabadianus* et le *Lep. Laurenti,* et très probablement le *Lep. Rouvillei,* qui concorde avec lui par tout ce qu'on connaît de sa structure.

Il faut en distinguer au contraire l'échantillon de Schimper, que je propose de désigner sous le nom de *Lep. Schimperi,* et le cône de M. Delage que j'ai signalé tout à l'heure.

M. Carpentier présente à l'Académie *un jeu de calibres établis par M. Johansson,* inspecteur de la Fabrique royale d'armes de Suède, au moyen de procédés non publiés, avec une précision qui dépasse tout ce qui a été obtenu jusqu'à ce jour.

Ce jeu de calibres (pris sans sélection parmi ceux qui se livrent couramment à l'Industrie) est destiné à réaliser matériellement, par voie de combinaisons, les étalons de toutes les longueurs, procédant par centièmes de millimètre, comprises entre 1^{mm} et 200^{mm}.

Chaque calibre a la forme d'un parallélépipède dont l'épaisseur fournit la mesure qu'il représente. Les deux faces comprenant l'épaisseur du calibre sont rigoureusement planes et parallèles, et leur distance est exacte à $\frac{1}{100000}$ de sa propre valeur.

Ce jeu se compose de trois séries de calibres :

Première série. — 1 calibre de $1^{mm},005$ et 49 calibres dont les épaisseurs forment les termes de la série : 1,01; 1,02; ...; 1,47; 1,48 et 1,49 avec une différence de 0,01 de l'un à l'autre.

Deuxième série. — 49 calibres dont les épaisseurs forment les termes de la série : 0,50; 1; 1,5; ...; 23,5; 24; 24,5 avec une différence de 0,5 de l'un à l'autre.

Troisième série. — 4 calibres ayant respectivement pour longueur 25^{mm}; 50^{mm}; 75^{mm} et 100^{mm}.

Ce jeu permet de réaliser près de 40000 combinaisons.

Les calibres se combinent en se superposant et c'est là qu'on juge un premier attribut de leur perfection. Si, après avoir soigneusement essuyé les faces des deux calibres qu'on veut joindre, on les applique l'un sur l'autre par un mouvement tournant, on voit s'établir entre les deux pièces une adhérence surprenante. Cette adhérence tient à ce que la planité des faces est d'une rigueur presque théorique.

Des phénomènes d'adhérence analogues ont déjà été observés depuis longtemps. On leur a attribué pour cause l'influence de la pression atmosphérique. Mais les observations faites sur les calibres Johansson obligent maintenant à chercher une autre explication. On a fait de nombreuses expériences sur ce point et l'une d'elles a donné le résultat suivant : deux pièces ayant été amenées au contact sur des faces mesurant $3^{cm^2},17$, on a, au moyen de poids, exercé un effort normal de séparation de 37^{kg}, ce qui correspondait à 11^{atm}. Cette traction a été maintenue pendant 40 minutes sans que les pièces se soient détachées l'une de l'autre. Bien plus, le crochet qui soutenait l'ensemble s'étant ouvert, le bloc complexe est tombé à terre et le choc n'en a pas produit la dislocation. Faut-il voir là une manifestation de la cohésion même, c'est-à-dire de l'attraction qui retient les molécules matérielles les unes contre les autres? La question est bien faite pour appeler l'investigation des physiciens.

Au point de vue de l'exactitude de leur épaisseur et du parallélisme de leurs faces, les calibres Johansson se prêtent encore à de frappantes expériences. Si l'on prend, d'une part, un calibre épais et si, d'autre part, on forme avec un certain nombre de calibres minces un bloc de longueur équivalente; si l'on fait adhérer bloc et pile sur un même plan et si l'on pose un autre plan sur les sommets, on constate que l'adhérence s'y obtient également bien de part et d'autre.

Dans le cas où, systématiquement, on a établi entre la pile et le bloc une différence de 1 micron seulement, l'adhérence ne s'obtient pas.

Les calibres sont fabriqués en acier au carbone, et ils subissent, dans leur usinage, un traitement tel que leur stabilité moléculaire est complète. On n'observe à la longue, sur leurs dimensions, aucune déformation appréciable.

Le principe auquel s'est attaché M. Johansson pour la confection de ses calibres et qui donne à son système une cohérence incomparable, c'est, ainsi qu'il a été dit plus haut, que ses calibres sont établis avec une précision progressive, c'est-à-dire que pour chacun d'eux la tolérance admise est proportionnelle à son épaisseur. C'est grâce à cette condition que les piles de calibres sont toujours comparables aux blocs de même épaisseur.

Le jeu de calibres correspondant à la progression arithmétique ayant pour raison $\frac{1}{100}$ de millimètre répond bien aux besoins ordinaires de la Mécanique de grande précision. Mais M. Johansson, pour compléter ce jeu,

réalise des séries de dix calibres procédant par $\frac{1}{1000}$ de millimètre, par 1 micron, permettant d'étendre au domaine scientifique l'emploi de ces précieux instruments. Il va sans dire qu'un jeu de calibres, destiné à être complété par la série au micron, doit être lui-même particulièrement parfait.

La précision des procédés Johansson d'ailleurs ne rencontre pas sa limite dans l'ordre du micron. M. Johansson vient de réaliser une série de dix calibres à $\frac{1}{10}$ de micron. Cette série, dont l'existence seule provoque l'incrédulité, sera incessamment apportée à Paris; peu s'en est fallu qu'elle ait pu être présentée à cette séance.

Pour étendre l'application de ses calibres, M. Johansson a étudié et réalisé des montages qui permettent de les employer à la constitution de pieds à becs, comme il s'en emploie couramment dans les ateliers de constructions mécaniques. Il sort du cadre de cette Communication de s'étendre sur ces instruments.

M. Johansson travaille depuis de longues années à la question qu'il a si magistralement solutionnée. Quand on pense qu'il obtient maintenant d'une manière courante, industrielle, des résultats aussi invraisemblables que les siens, on est comme confondu. Sans doute, on serait bien désireux de connaître les procédés qu'il emploie et le comparateur au moyen duquel il contrôle son travail. Mais on comprend qu'il hésite à divulguer des moyens d'action dont la conquête lui a coûté un si grand labeur, et, réfrénant toute indiscrète curiosité, on se doit de féliciter hautement M. Johansson de sa belle œuvre et de le remercier de la remarquable contribution qu'il aura apportée au progrès de la Métrologie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de préparation des amines alcooliques*. Note de MM. **Paul Sabatier** et **A. Mailhe**.

La préparation des amines alcooliques par l'action directe de l'ammoniaque sur les alcools n'a, jusqu'à présent, été réalisée que dans des conditions peu avantageuses. Le résultat le meilleur a été obtenu par Merz et Gasiorowski, en chauffant divers alcools forméniques primaires pendant 16 heures en tubes scellés à 260°-280°, avec du chlorure de zinc ammoniacal [1]. Dans ce dernier procédé, les amines paraissent résulter de l'action

[1] Merz et Gasiorowski, *Ber. chem. Gesell.*, t. XVII, 1884, p. 623.

de l'ammoniaque sur le carbure éthylénique naissant que fournit la déshydratation de l'alcool par le chlorure de zinc.

Nos Communications antérieures [1] ont fait connaître que divers oxydes irréductibles par les vapeurs d'alcools, *thorine, alumine, oxyde bleu de tungstène*, jouissent de la propriété de les dédoubler catalytiquement au-dessous de 400°, en eau et carbures éthyléniques; pour d'autres oxydes, comme l'oxyde *chromique*, la *zircone*, l'*oxyde titanique*, l'*oxyde bleu de molybdène*, etc., cette catalyse de déshydratation se trouve accompagnée d'une catalyse de déshydrogénation avec production d'aldéhyde.

Nous avons pensé qu'en faisant agir du gaz ammoniac en même temps qu'un oxyde catalyseur de déshydratation sur les vapeurs d'un alcool primaire, on obtiendrait, au lieu du carbure éthylénique, l'amine alcoolique.

Ces prévisions ont été justifiées. Quand on fait agir sur l'alcool éthylique de la thorine ou de l'oxyde bleu de tungstène, en présence d'ammoniaque, vers 360°, on n'observe plus qu'un dégagement gazeux minime d'éthylène, mais on constate qu'il y a production d'éthylamine.

D'ailleurs la formation de l'amine dans ces conditions oriente à son profit l'activité des catalyseurs. Avec des catalyseurs mixtes tels que l'oxyde chromique ou l'oxyde titanique, le dédoublement de l'alcool en hydrogène et aldéhyde, aussi bien que celui en eau et carbure éthylénique, n'ont plus lieu qu'en minime proportion, et la réaction qui prédomine est celle qui donne l'amine :

$$R.CH^2OH + NH^3 = H^2O + R.CH^2.NH^2.$$

D'ailleurs l'*amine primaire* libre, ainsi engendrée, réagit à son tour sur l'alcool, en présence de l'oxyde catalyseur, comme l'ammoniaque, et fournit l'*amine secondaire* $(R.CH^2)^2NH$, et cette dernière peut elle-même agir sur l'alcool pour former une certaine dose d'*amine tertiaire* $(R.CH^2)^3N$.

On est ainsi conduit à une méthode très aisée à appliquer, pour la préparation des amines à partir des alcools primaires forméniques.

Dans un tube contenant une traînée de quelques grammes d'un oxyde catalyseur, chauffé sur une grille vers 350°-370°, on dirige à la fois les vapeurs de l'alcool et du gaz ammoniac (obtenu en chauffant doucement une solution d'ammoniaque et séchant le gaz dégagé, par un tube à potasse solide). Le liquide condensé dans un réfrigérant à la sortie du tube à oxyde est un mélange d'eau ammoniacale, d'amines primaire et secondaire (avec une petite quantité de tertiaire) et d'alcool non transformé. Une

---

[1] PAUL SABATIER et A. MAILHE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1376; t. CXLVII, 1908, p. 16 et 106.

simple distillation permet généralement de séparer ce dernier, plus ou moins mélangé d'amines : on le soumet de nouveau à la réaction.

C'est ainsi qu'avec l'alcool isoamylique et le gaz ammoniac, nous avons pu obtenir aisément sur la thorine l'*isoamylamine* bouillant à 95° et la *diisoamylamine* bouillant à 186°.

La méthode est d'application très facile; elle n'exige pour ainsi dire aucune surveillance et supprime avec beaucoup d'avantages les tubes scellés du procédé de Merz.

Amines mixtes. — On pouvait prévoir que la méthode qui vient d'être décrite serait particulièrement avantageuse pour préparer les amines mixtes, en faisant agir un oxyde catalyseur sur le mélange des vapeurs d'un alcool primaire et d'une amine primaire.

Ce résultat est atteint très facilement en mélangeant à l'avance molécules égales de l'alcool et de l'amine, et plaçant le liquide obtenu dans le tube d'alimentation du tube capillaire, adapté au tube à réaction, selon le procédé imaginé par l'un de nous antérieurement pour l'hydrogénation directe des liquides volatils [1].

Ainsi, en partant d'un mélange d'alcool éthylique et d'isoamylamine, nous avons pu, avec la thorine, obtenir sans complications l'*éthylisoamylamine* $(C^2H^5, C^5H^{11})NH$, bouillant à 126°, identique à celle déjà décrite [2].

A partir du mélange de propylamine et d'alcool isoamylique, nous avons isolé la *propyl-isoamylamine*, bouillant à 141°, qui n'avait pas encore été obtenue.

Un mélange d'isoamylamine et d'alcool isobutyrique nous a permis de préparer l'*isobutyl-isoamylamine*, bouillant à 158°-160°, qui n'était pas connue. De petites doses d'amine tertiaire accompagnent dans tous les cas l'amine secondaire produite.

Il conviendra de préciser quels sont, parmi les nombreux oxydes catalyseurs, ceux qui doivent être préférés pour chaque cas, et aussi de fixer les limites les plus favorables des températures de la réaction.

Nous reviendrons prochainement sur ce sujet, ainsi que sur l'étude des amines nouvellement décrites.

La méthode nouvelle de synthèse des amines, que nous venons d'exposer, ne s'applique pas seulement aux alcools primaires forméniques. Nous avons

---

(1) PAUL SABATIER et SENDERENS, *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. IV.
(2) DURAND, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 405.

déjà établi qu'elle s'étend aussi aux alcools aromatiques, aux alcools secondaires et aux alcools cycloforméniques. C'est ce que nous aurons l'honneur de préciser dans des Communications prochaines.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant dans la Section de Botanique, en remplacement de M. *Clos*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 38,

M. Wiesner obtient l'unanimité des suffrages.

M. **Wiesner**, ayant réuni l'unanimité des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui devra être présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts pour la Chaire de *Mécanique analytique et Mécanique céleste* du Collège de France, vacante par l'admission à la retraite de M. *Maurice Levy*.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre des votants étant 35,

M. Hadamard obtient. . . . . 33 suffrages
M. Drach » . . . . 1 »

Il y a 1 bulletin blanc.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre des votants étant 23,

M. Drach obtient l'unanimité des suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts comprendra :

En première ligne. . . . . M. **Hadamard**
En seconde ligne . . . . M. **Drach**

NOMINATIONS.

M. **G. Lemoine** est délégué par l'Académie pour la représenter aux fêtes du 75e anniversaire de la restauration de l'Université catholique de Louvain.

La **Société des Amis des lettres russes** invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration solennelle du monument érigé en l'honneur de *Nicolas Vassiliévitch Gogol,* à Moscou, le 9 mai (nouveau style).

M. **G. Bigourdan** est délégué par l'Académie pour la représenter à cette cérémonie.

CORRESPONDANCE.

M. **Boudier**, élu Correspondant pour la Section de Botanique, adresse des remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Rapport sur le concours de réglage de chronomètres de l'année* 1908, par M. Raoul Gautier, directeur de l'Observatoire de Genève.
2° *Malayan Ferns,* par van Alderwerelt van Rosenburgh.
3° *Matériaux d'étude topologique pour l'Algérie et la Tunisie* (Cahier n° 29 du Service géographique de l'Armée).
4° *Les jeux d'orgues et leurs timbres*, par Charles Locher, traduction de Jean Bovet.
5° *Anthropologie bolivienne,* par M. Arthur Chervin. (Présenté par M. le prince Roland Bonaparte.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les transformations de contact.* Note de M. **S. Lattès**, présentée par M. Émile Picard.

1. Étant donnée une transformation de contact $(X_i, Z, P_i; x_i, z, p_i)$ $(i = 1, 2, 3, \ldots, n)$, on peut se proposer de déterminer les multiplicités à r paramètres $(r \quad n)$ invariantes par la transformation et contenant un élé-

ment double de la transformation. Après un changement de variables, on peut supposer nulles les coordonnées de l'élément double et prendre la transformation sous la forme

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} X_i = a_1^i x_1 + a_2^i x_2 + \ldots + a_n^i x_n + A_i z + \alpha_1^i p_1 + \alpha_2^i p_2 + \ldots + \alpha_n^i p_n + \ldots, \\ Z = \qquad\qquad\qquad\qquad D z \qquad\qquad\qquad + \ldots, \\ P_i = b_1^i x_1 + b_2^i x_2 + \ldots + b_n^i x_n + B_i z + \beta_1^i p_1 + \beta_2^i p_2 + \ldots + \beta_n^i p_n + \ldots. \end{array}\right.$$

Nous supposons que les seconds membres sont des fonctions holomorphes des $2n+1$ variables dans le domaine de l'origine, les termes non écrits étant de degré supérieur au premier, et l'on démontre aisément que les termes du premier degré de Z se réduisent au seul terme en z.

Les formules précédentes qui définissent une transformation de contact T de l'espace à n dimensions peuvent aussi bien être regardées comme définissant une simple transformation ponctuelle ϖ de l'espace à $2n+1$ dimensions. Supposons traité le problème de la détermination des variétés à 1, 2, 3, ..., n paramètres invariantes par ϖ et contenant l'origine. Le problème suivant se pose alors :

Parmi les variétés à n dimensions ($r \leqq n$) invariantes par ϖ, y en a-t-il qui fournissent des multiplicités invariantes par T? *Autrement dit, l'équation de Pfaff*

$$(2)\qquad dz - p_1\,dx_1 - p_2\,dx_2 - \ldots - p_n\,dx_n = 0$$

est-elle nécessairement vérifiée par certaines de ces variétés ?

Le but de cette Note est de montrer que la réponse est affirmative pour certaines de ces variétés et de distinguer celles-là des autres.

2. Énonçons d'abord quelques propriétés des transformations T. Quand on réduit les équations (1) aux termes du premier degré, on obtient une substitution linéaire T′ que j'appellerai la *substitution linéaire tangente* à T.

Les coefficients $a_p^i, b_p^i, \alpha_p^i, \beta_p^i$ de T′ ne sont pas indépendants, et l'on obtient aisément les relations qu'ils doivent vérifier lorsque la transformation T est une transformation de contact. Les substitutions linéaires T′ forment un groupe dont l'existence a été signalée par M. Goursat [1], qui fait observer qu'un groupe tout pareil, mais à coefficients entiers, n'est autre que le groupe considéré par Hermite, pour $n = 2$, dans son Mémoire sur la transformation des fonctions abéliennes [2].

---

[1] GOURSAT, *Sur un groupe de transformations* (*Bull. Soc. mathém.*, t. XXX, 1902).

[2] HERMITE, *Comptes rendus*, 1885, et *Œuvres complètes* (t. I, p. 444).

Pour le problème qui nous occupe, il est essentiel d'étudier l'équation en S relative à T'. Pour les transformations T du plan ($n = 1$) j'ai signalé dans un travail antérieur ce fait qu'une des trois racines de l'équation en S est égale au produit des deux autres ([1]). Cette propriété peut être étendue au cas général :

Lorsque la transformation (1) *est une transformation de contact, l'une des racines de l'équation en* S *est le coefficient* D *des formules* (1), *et, si* S *est une autre racine quelconque,* $\frac{D}{S}$ *est aussi racine.*

Soient alors

$$S_1, \quad S_2, \quad \ldots, \quad S_n, \quad \frac{D}{S_1}, \quad \frac{D}{S_2}, \quad \ldots, \quad \frac{D}{S_n}$$

les racines autres que D. Deux racines seront dites *associées* si leur produit est D. Nous supposerons, pour nous placer dans le cas général, que les racines $S_1, S_2, \ldots, S_n$ sont distinctes, différentes de 0 et de 1, et qu'aucune d'elles n'est le produit de puissances entières d'autres racines.

3. Soit une variété $\mathfrak{M}_r$ à r dimensions ($r \leq n$) invariante par ϖ, contenant l'origine et telle que $2n + 1 - r$ des coordonnées s'expriment par des fonctions holomorphes des r autres coordonnées (pour $n = 1$, on obtient les trois courbes analytiques invariantes par une transformation ponctuelle à trois variables). Pour une pareille variété, les $2n + 1$ coordonnées sont des fonctions de r paramètres $u_1, u_2, \ldots, u_r$ holomorphes dans le domaine de l'origine et se réduisent à zéro pour $u_1 = u_2 = \ldots = u_r = 0$. La transformation ϖ fait correspondre au point de la variété qui a pour coordonnées curvilignes ($u_1, u_2, \ldots, u_r$) un point ($U_1, U_2, \ldots, U_r$) de la même variété, et les U sont des fonctions holomorphes des u se réduisant à zéro pour $u_1 = u_2 = \ldots = 0$. De la considération des substitutions linéaires tangentes et des propriétés bien connues des substitutions linéaires résulte la proposition suivante :

Les racines de l'équation en S *relative à* $\mathfrak{M}$, *c'est-à-dire relative à la substitution* (U; u), *font partie de l'ensemble des racines de l'équation en* S *relative à la transformation* ϖ.

La réponse à la question posée au n° 1 est alors celle-ci :

Une variété $\mathfrak{M}_r$ *invariante par* ϖ *vérifie nécessairement l'équation de Pfaff* (2) *et fournit par suite une multiplicité* M_r *invariante par* T, *si parmi les r racines*

([1]) *Sur les équations fonctionnelles qui définissent une courbe ou une surface invariante par une transformation* (*Annali di Matematica*, 1906, Chap. VI, § 30).

de l'équation en S *relative à* $\mathfrak{M}_r$ *ne figurent ni la racine* D, *ni des groupes de deux racines associées.*

Indiquons la démonstration en supposant par exemple $r=2$, $n=2$ et soient x, y, z, p, q les variables.

La transformation (1) étant de contact, on a l'identité

$$dZ - P\,dX - Q\,dY \equiv \rho(x, y, z, p, q)\,(dz - p\,dx - q\,dy). \tag{3}$$

On démontre aisément que $\rho(0, 0, 0, 0, 0)$ est égal à D.

Pour toute variété $\mathfrak{M}_2$ invariante, les cinq coordonnées sont fonctions de deux paramètres u_1, u_2. On passe d'un point (u_1, u_2) à son transformé (U_1, U_2) par une transformation qu'on peut ramener à la forme canonique $U_1 = S_1 u_1$, $U_2 = S_2 u_2$ (cela résulte de résultats connus relatifs à l'équation de Schrœder). Nous supposons que S_1, S_2 sont des racines non associées et différentes de D. On a alors :

$$dz - p\,dx - q\,dy = \lambda(u_1, u_2)\,du_1 + \mu(u_1, u_2)\,du_2,$$
$$dZ - P\,dX - Q\,dY = \lambda(U_1, U_2)\,dU_1 + \mu(U_1, U_2)\,dU_2$$

et l'identité (3) fournit deux équations fonctionnelles que doivent vérifier les fonctions λ, μ :

$$S_1\lambda(S_1 u_1, S_2 u_2) = (D + \ldots)\,\lambda(u_1, u_2),$$
$$S_2\mu(S_1 u_1, S_2 u_2) = (D + \ldots)\,\mu(u_1, u_2).$$

Sous les hypothèses faites au n° 3 sur S_1 et S_2, on démontre que ces deux équations n'ont pas d'autre solution holomorphe dans le domaine de $u_1 = u_2 = 0$ que la solution

$$\lambda = 0, \qquad \mu = 0,$$

d'où

$$dz - p\,dx - q\,dy = 0.$$

Dans l'espace (x, y, z, p, q) à cinq dimensions, il y aura en général dix variétés $\mathfrak{M}_2$ invariantes par $\mathfrak{T}$ et passant par l'origine (trois des coordonnées fonctions holomorphes des deux autres). Sur ces dix variétés, quatre seulement fourniront des multiplicités M_2 de l'espace (x, y, z) invariantes par la transformation de contact T et contenant l'élément double.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation des solutions d'une équation linéaire aux différences finies pour les grandes valeurs de la variable.* Note de M. **Galbrun**, présentée par M. Painlevé.

On sait que la recherche des fonctions satisfaisant à l'équation aux différences finies

$$A_0 f(x+k) + A_1 f(x+k-1) + \ldots + A_k f(x) = 0, \tag{1}$$

où A_i est un polynome en x de degré p, se ramène, au moyen de la transformation

$$f(x) = \int v(z) z^{x-1} dz,$$

à la résolution de l'équation différentielle

$$(2) \qquad z^p R_0(z) \frac{d^p v}{dz^p} + z^{p-1} R_1(z) \frac{d^{p-1} v}{dz^{p-1}} + \ldots + R_p(z) v = 0,$$

où R_i est un polynome en z de degré k; le coefficient a_i de x^p dans A_i est le coefficient de z^{k-i} dans R_0; je suppose que les racines α_i de R_0 sont simples et qu'aucun des deux nombres α_1, α_k n'est nul; on démontre alors que la fonction $f_i(x)$

$$f_i(x) = \int_{L_i} y_i z^{x-1} dz - (e^{2i\pi\lambda_i} - 1) \sum_{q=1}^{q=p} \beta_q \int_{L_0} \left(\psi_{q,1} u + \psi_{q,2} \frac{du}{dx} + \ldots + \psi_{q,q} \frac{d^{q-1}_u}{dx^{q-1}} \right) dz$$

est solution de l'équation (1). Dans cette expression, y_i est l'intégrale de (2) régulière au voisinage de α_i

$$y_i = (z - \alpha_i)^{\lambda_i} \varphi_i(z),$$

correspondant à l'unique racine λ_i, en général différente d'un entier positif ou négatif de l'équation déterminante relative à ce point; β_q est le coefficient de v_q dans l'expression de y_i au voisinage d'un point a en fonction de $v_1, v_2, \ldots, v_p$ intégrales régulières de (2) au voisinage de l'origine, obtenues par la méthode de M. Fuchs; ψ_{qr} est le coefficient de $(Lz)^{r-1}$ dans v_q et u désigne la fonction $\frac{z^{x-1}}{e^{2i\pi(x+r_q)} - 1}$, r_q étant l'une des racines de l'équation déterminante relative à l'origine; enfin les contours L_0 et L_i sont issus du point a et entourent, le premier l'origine, le second le point α_i, sans comprendre à leur intérieur aucun autre point singulier des solutions de (2). La fonction $f_i(x)$ n'admet comme singularités que des pôles; ce sont les points $-r_q - p$, p étant un entier positif ou nul.

Quand la variable x s'éloigne à l'infini avec un argument ϖ, on peut former des séries divergentes représentant asymptotiquement les k fonctions $f_i(x)$. Soit l'une d'elles, $f_1(x)$, correspondant au point α_1. Si partant de α_1 avec l'argument ϖ_1, on tourne autour de l'origine dans le sens direct, on rencontre successivement tous les points α_i; à α_i de module r_i et d'argument ϖ_i

je fais correspondre α'_i de coordonnées Lr_i, $-\varpi_i$; parmi les sommets du polygone convexe ayant pour sommets certains points α'_i et comprenant les autres à son intérieur, je ne considère que ceux dont l'abscisse est égale ou inférieure à celle de α'_1; soit ϖ_q l'angle inférieur à 2π de la direction positive de Ox et de la direction extérieure au polygone perpendiculaire au côté joignant deux d'entre eux α'_q, α'_{q+1}. Dans l'intégrale définissant $f_1(x)$ et dans les fonctions y_i je fixe la détermination de z^x et de $(z-\alpha_i)^{\lambda_i}$ en prenant pour argument de z et de $z-\alpha_i$ celui qui tend vers ϖ_i quand z tend vers b_i situé sur $O\alpha_i$ entre α_i et ∞ en restant par rapport à $O\alpha_i$ du côté des arguments croissants.

Je forme les expressions

$$K_i = \frac{e^{i\pi(\lambda_i+1)}\,\alpha_i^{x+\lambda_i}}{x^{\lambda_i+1}}\left(S_n^i + \frac{\varepsilon_i}{x^n}\right),$$

où S_n^i est la somme des n premiers termes d'une série obtenue en remplaçant v^p par $(e^{2i\pi\lambda_i}-1)\Gamma(\lambda_i+p+1)$ dans les termes du développement de

$$e^{v+(x-1)L\left(1-\frac{v}{x}\right)}\varphi_i\left[\alpha_i\left(1-\frac{v}{x}\right)\right]$$

au voisinage de $v=0$ ordonné par rapport aux puissances décroissantes de x. Si x s'éloigne à l'infini, on démontre que $f_1(x)$ est égal à

$$K_1, \quad -e^{2i\pi\lambda_2}(e^{2i\pi\lambda_1}-1)A_2K_2, \quad \ldots, \quad -e^{2i\pi\lambda_q}(e^{2i\pi\lambda_1}-1)A_qK_q,$$
$$(e^{2i\pi\lambda_1}-1)e^{-2i\pi(\lambda_q+x)}B_qK_q, \quad (e^{2i\pi\lambda_1}-1)e^{-2i\pi(\lambda_{q+1}+x)}B_{q+1}K_{q+1}, \quad \ldots$$

suivant que ϖ est compris dans les intervalles

$$\left(-\frac{\pi}{2}+\eta, \varpi_1-\eta\right), \quad (\varpi_1+\eta, \varpi_2-\eta), \quad \ldots, \quad (\varpi_q+\eta, \pi-\eta), \quad (\pi+\eta, \varpi_{q+1}-\eta),$$
$$(\varpi_{q+1}+\eta, \varpi_{q+2}-\eta), \quad \ldots,$$

ε_i tendant uniformément vers zéro dans chacun d'eux; la quantité A_q est le coefficient de y_q dans l'expression de y_1 en fonction des p intégrales régulières de (2), au voisinage de α_q quand la variable z partant de b_1 vient en b_q en tournant autour de l'origine dans le sens direct et en restant par rapport aux points α_i du même côté que l'origine; B_q est le coefficient de y_q dans l'expression de y_1 quand z vient en b_q dans les mêmes conditions, mais en tournant autour de l'origine dans le sens inverse.

PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement et la température des flammes de bec Bunsen.* Note de M. **Edmond Bauer**, présentée par M. Violle.

Dans une Note récente [1], j'ai montré que les flammes de bec Bunsen et, plus généralement, toutes les flammes dont les gaz contiennent de la vapeur d'eau, absorbent et émettent notablement les rayons restants de la fluorine ($\lambda = 25^{\mu},5$). En mesurant le rapport de l'émission à l'absorption, et en étalonnant mon appareil de mesure au moyen d'un corps noir de température connue, j'ai pu déterminer la température moyenne de la flamme d'un bec Meker. Le nombre trouvé a été 1760° à ± 50° près.

I. J'ai constaté que, en rendant la flamme lumineuse et conductrice de l'électricité, on ne modifie d'une manière sensible ni son pouvoir émissif, ni son pouvoir absorbant pour les rayons restants de la fluorine, ni par suite sa température.

Par la méthode de Hemsalech et de Watteville [2], on peut obtenir à un instant donné des flammes très lumineuses et conductrices, sans modifier leur teneur en vapeur d'eau. En faisant éclater des étincelles entre deux électrodes de potassium, sur le trajet du gaz d'éclairage, j'ai obtenu des flammes dont la conductibilité était de 6×10^7 U.E.S. supérieure à celle de l'eau distillée, plus de 120 fois plus grande que celle de la flamme obscure. L'expérience a montré que le pouvoir émissif de la flamme pour les rayons restants varie de moins de $\frac{1}{500}$ de sa valeur, son pouvoir absorbant de moins de $\frac{1}{100}$, au moment où la flamme se colore. J'ai obtenu le même résultat, mais avec moins de précision, en plaçant sur le cloisonnement du bec de petits morceaux de $NaCl$, KCl, $CaCl^2$, $CaFl^2$.

Il n'y a donc aucun rapport entre la conductibilité électrique de la flamme et ses propriétés optiques relatives aux rayons de longueur d'onde $\lambda = 25^{\mu},5$. On sait [3] qu'il n'en est pas de même pour les métaux dont le pouvoir émissif dans cette région du spectre est déterminé par leur conductibilité électrique. La raison de cette différence est la suivante : la durée de libre parcours moyen des électrons dans la flamme (calculable par la théorie cinétique), $t = 2 \times 10^{-11}$ seconde, est bien supérieure à la période de sondes $T = 8,3 \times 10^{-13}$ seconde. Ce n'est que pour des ondes électriques de quel-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLVII, 21 décembre 1908, p. 1397.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 1266.

(3) Hagen et Rubens, *Ann. der Phys.*, t. XI, 1903, p. 888.

ques millimètres de longueur d'onde que l'absorption des flammes sera déterminée par leur conductibilité électrique.

II. Après avoir trouvé que les flammes colorées ont sensiblement la même température que les flammes non lumineuses, j'ai fait, à l'aide du bec Meker qui m'avait déjà servi, des expériences de renversement de la raie D. Le dispositif est analogue à celui qu'avait employé M. Féry [1].

On produit à l'intérieur de la flamme l'image I d'une source lumineuse (arc électrique affaibli par un système de prismes absorbants, ou bien lampe à incandescence à gros filament). Une deuxième lentille projette sur la fente d'un spectroscope l'image de la source et des points de la flamme traversés par les rayons. En faisant varier l'intensité de la source on détermine le moment où la raie D disparaît sur le fond continu. A ce moment la température du rayonnement de la flamme pour la raie D est égale à la température du rayonnement de l'image I (et non pas de la source). J'ai déterminé cette température au moyen du pyromètre optique de M. Féry.

Résultats. — 1° En colorant la flamme dans son ensemble par la méthode de Hemsalech et de Watteville, j'ai mesuré la température *moyenne* du rayonnement, et j'ai trouvé

$t = 1750°$ (source arc électrique),
$t = 1760°$ (source lampe à incandescence).

Le renversement de la raie D donne donc la même température que les rayons restants de la fluorine. L'accord est meilleur que je n'osais l'espérer.

2° En plaçant sur le cloisonnement du bec Meker un petit morceau de chlorure de sodium, on peut colorer la flamme en une région parfaitement déterminée. En faisant passer dans cette région un faisceau lumineux assez mince (1^{mm} de large au maximum dans mon dispositif), et en faisant l'expérience du renversement de la raie D, on a la température de cette région. En déplaçant la flamme sur le chariot d'une machine à diviser, j'ai déterminé la température de millimètre en millimètre pour une section perpendiculaire aux rayons lumineux, à 6^{mm} et à 15^{mm} au-dessus du cloisonnage du bec Meker. La température, basse à la limite extrême, croît rapidement jusqu'à un maximum de 1850°, très voisin du bord, puis diminue jusqu'à un minimum situé au milieu de la flamme; ce minimum est de 1700° à 6^{mm} au-dessus du cloisonnage et de 1660° à 15^{mm}. La courbe que j'ai obtenue est de forme identique, aux erreurs d'expérience près, à une courbe que

[1] FÉRY, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 909.

M. Schmidt [1] a tracée d'après la mesure au pyromètre optique de la température d'un corps solide (fil de platine) plongé dans la flamme. M. Schmidt compensait les pertes dues au rayonnement du fil par un courant électrique auxiliaire. Il existe une seule différence entre les deux courbes : celle de M. Schmidt est décalée, par rapport à la mienne, de 50° vers les basses températures.

Conclusion. — L'identité des températures de la flamme mesurées par les rayons restants et le renversement de la raie D, et surtout l'identité de forme de la courbe de M. Schmidt et de la mienne montrent que la température est le *facteur essentiel dans l'émission des spectres de raies par les flammes*. C'est même probablement le seul. La différence de 50° entre la température moyenne que j'ai trouvée et celle de M. Schmidt est due peut-être au fait que celui-ci a pris une constante de Kurlbaum trop faible [2]. Une différence dans la graduation des pyromètres peut intervenir également.

PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement des sels de potassium*. Note de M. E. **Henriot**, présentée par M. J. Violle.

Les sels de potassium présentent une radioactivité faible, mais indiscutable, qui a été mise en évidence pour la première fois par Campbell et Wood et a été étudiée depuis par divers auteurs, notamment par Mac Lellan et Kennedy.

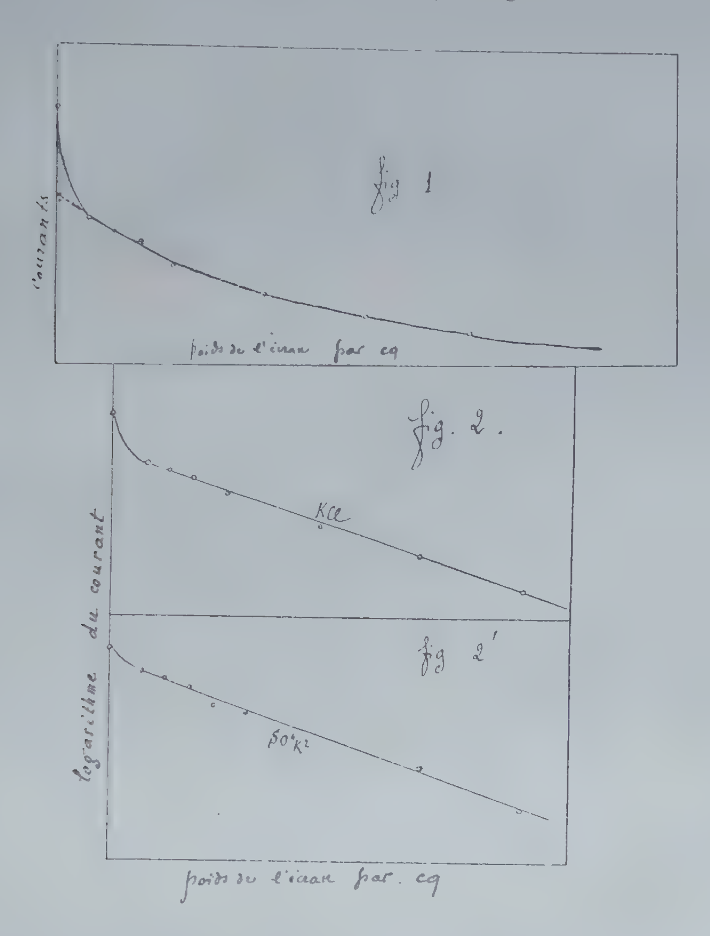
La première question qui se pose dans cette étude est celle de savoir si cette radioactivité n'est pas due à des traces d'un corps radioactif déjà connu. L'étude de la constitution du rayonnement est susceptible de fournir une réponse à cette question. Remarquons d'abord que tous les corps radioactifs connus dont la période de désactivation est très longue possèdent un rayonnement α qui en constitue la majeure partie. Les sels de potassium, par contre, ont une radioactivité qui ne diminue pas de façon appréciable avec le temps et qui cependant ne semble pas comporter de rayonnement α notable.

---

[1] H. Schmidt, *Inaug. Dissertat.*, Berlin, janvier 1909.

[2] *Cf.* les travaux récents de M. Féry (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, 22 mars 1909, p. 777, et 5 avril 1909, p. 915).

Les auteurs cités plus haut sont d'accord pour assigner aux rayons du potassium une pénétration de l'ordre de celle des rayons β de l'uranium et pour déclarer que le rayonnement est *très hétérogène*. Les nombres donnés



jusqu'ici étant très différents, je me suis proposé de préciser nos connaissances sur ce point.

La conclusion à laquelle mes mesures me conduisent est que le rayonnement du potassium est au contraire sensiblement *homogène*, au degré de précision de mes expériences; autrement dit, en appelant I l'intensité du rayonnement qui a traversé une épaisseur d de la substance absorbante, I_0 l'intensité initiale, on a

$$I = I_0 e^{-\lambda d}.$$

Je me suis limité à l'étude de l'absorption par des feuillets d'étain.

La radioactivité du potassium étant de l'ordre du $\frac{1}{10000}$ de celle de l'uranium j'employais 1^{kg} de sel réparti sur une surface de 1300^{cm^2}. Le courant d'ionisation était mesuré à l'aide d'un électroscope incliné genre Wilson et corrigé de l'effet de la radiation pénétrante et de la radiation des parois fraîchement polies.

Cette correction correspond environ au quart du courant en l'absence de tout écran absorbant sur le sel. Elle est assez constante pendant une série de mesures. Une autre cause grave de perturbations vient de l'introduction d'air frais quand on ouvre la chambre d'ionisation pour introduire les écrans. M. Campbell déclare que cette perturbation supprime toute régularité dans les mesures. En réalité il suffit pour la supprimer d'attendre une dizaine de minutes au bout desquelles le courant prend une valeur fixe.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 1 où les poids par unité de surface de feuille d'étain sont portés en abscisses, les courants en ordonnées. Dans la figure 2, j'ai fait usage d'ordonnées logarithmiques et la courbe est à peu près rectiligne. Le premier point (rayonnement sans écran) se place nettement au-dessus de la courbe qui passe naturellement par tous les autres. Ceci pourrait faire croire à l'existence d'un rayonnement peu pénétrant du genre α. Mais l'ionisation due à ce rayonnement est extrêmement faible comparée à l'ionisation du rayonnement *total*. Les figures 1 et 2′ par exemple correspondent à l'échantillon de sel qui s'est montré le plus riche en rayons très absorbables. D'autre part cette partie peu pénétrante du rayonnement varie dans de notables proportions d'un sel à l'autre, ou dans les produits de fractionnement d'un même sel. Il est donc probable qu'elle est due en grande partie à une impureté.

En raison de la petitesse et de la variabilité de ce rayonnement peu pénétrant, il semble bien que le potassium émette uniquement des rayons β homogènes pour lesquels le rapport $\frac{\lambda}{\rho}$ (du coefficient d'absorption à la masse spécifique de l'étain) est égal à 16,0 : ce qui tend à les identifier à des rayons β.

La forme de ce rayonnement rend peu probable l'idée que la radioactivité des sels de potassium soit due à un élément radioactif connu. Elle est plutôt due au potassium lui-même ou à un corps inconnu qui lui est toujours associé.

PHYSIQUE. — *Sur un type nouveau de décomposition magnétique des bandes d'absorption des cristaux. Production simultanée de systèmes polarisés circulairement en des sens opposés.* Note de M. **Jean Becquerel**, présentée par M. Hamy.

J'ai rappelé dans une Note récente [1] que de nombreuses bandes de cristaux uniaxes soumis à un champ magnétique parallèle à l'axe optique et au faisceau lumineux forment des doublets dont les composantes ne semblent pas pouvoir être totalement supprimées par un analyseur circulaire convenablement orienté.

Ce phénomène a été retrouvé par M. A. Dufour dans les spectres cannelés d'émission des chlorures et fluorures alcalino-terreux. M. Dufour [2] a attribué l'effet à une « *polarisation incomplète* » de la lumière et a, par suite, appelé « *résidus de polarisation* » les faibles bandes qui, dans les spectres juxtaposés de deux vibrations circulaires inverses, paraissent prolonger les composantes.

La polarisation étant l'effet primordial dans le phénomène de Zeeman, il me paraît inadmissible que des vibrations puissent changer de période sans être polarisées. J'ai donc pensé que les prétendus résidus étaient de nouvelles composantes distinctes des autres et polarisées; l'expérience a justifié ces prévisions.

J'ai examiné les clichés que nous avons obtenus [3], M. Kamerlingh Onnes et moi, en abaissant la température des cristaux jusqu'à -253° et -259° (hydrogène solide). J'ai constaté que la raie $625^{\mu\mu}$ de la tysonite, sur laquelle j'avais observé pour la première fois l'effet en question, donne en réalité un *quadruplet formé par deux doublets polarisés en des sens opposés;* grâce à la finesse de cette bande à -253°, on voit, en effet, que les résidus formant un doublet de $0^{\mu\mu},34$ (15800 gauss) sont nettement en dehors du doublet de $0^{\mu\mu},29$ formé par les composantes principales : les deux doublets paraissent avoir même milieu.

Sur les clichés obtenus à Leyde, il est facile de voir que pour les bandes

---

(1) Jean Becquerel, *Comptes rendus,* t. CXLVIII, 15 mars 1909, p. 707.

(2) A. Dufour, *Le Radium,* t. V, p. 295.

(3) Jean Becquerel et H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Leiden,* n° 103 (*Le Radium* t. V, août 1908).

$487^{\mu\mu}7$; $642^{\mu\mu},3$; $643^{\mu\mu},4$; $646^{\mu\mu},6$; $655^{\mu\mu},9$ du xénotime, *les résidus n'occupent pas la même position que les composantes*. Pour la bande positive [1] $522^{\mu\mu},15$ du xénotime, particulièrement intéressante par sa finesse et sa grande sensibilité, il m'a semblé voir un décalage entre les composantes et les résidus. J'ai alors repris les expériences à — 193° (azote liquide) : en ajoutant aux pièces habituelles de l'électro-aimant Weiss des pièces auxiliaires percées de trous de $1^{mm},5$ et en rapprochant les pôles à 4^{mm}, on atteint un champ de 25000 gauss. Dans les champs faibles, on constate d'abord que les deux résidus sont dissymétriques, le résidu côté violet étant le plus intense, alors que les deux composantes ont la même intensité; au fur et à mesure que le champ croît, le résidu côté violet augmente d'intensité aux dépens de l'autre, et à partir de 20000 gauss on le voit nettement décalé à l'intérieur du doublet des composantes principales. Pour 24000 gauss, le décalage est de $0^{\mu\mu},06$; du côté rouge, le résidu n'est plus visible avec une lame de $0^{mm},8$. Un effet analogue a lieu pour la bande négative $525^{\mu\mu},2$.

Un fait intéressant est le suivant : pour certaines bandes (642,3; 643,4), le milieu du doublet faible est décalé par rapport au milieu du doublet principal. Il est possible que le doublet faible soit produit par une bande satellite très voisine de la bande principale, mais il se peut aussi que les deux doublets proviennent de la même bande, l'un au moins d'entre eux ayant une dissymétrie de position par rapport à la bande primitive [2].

L'expérience montre donc que les prétendus doublets à polarisation incomplète sont des quadruplets (ou peut-être des types plus compliqués) formés de deux doublets (ou de deux parties) dont les polarisations sont de sens contraires. *Toutes les composantes sont totalement polarisées; il n'y a pas de véritables « résidus de polarisation »*.

Pour les bandes étudiées, les positions relatives des composantes semblent indépendantes de la température entre — 190° et — 259°.

---

[1] Je désigne par *bandes négatives* les bandes donnant l'effet attribué à des charges négatives et par *bandes positives* celles qui donnent l'effet inverse. Cette dénomination s'impose d'après le langage depuis très longtemps employé pour la polarisation rotatoire magnétique. Je préfère les termes *négatif* et *positif* aux termes *normal* et *anormal* employés par M. Dufour, car, dans les spectres de molécules, les deux effets sont aussi normaux l'un que l'autre.

[2] J'ai constaté que le milieu du doublet de la bande 522,1 est, dans un champ de 24000 gauss, déplacé de 0,01 à 0,02 du côté violet. Cet effet important sera étudié ultérieurement.

On peut remarquer qu'à certains points de vue les deux groupes inversement polarisés sont liés : ils occupent des positions extrêmement voisines; ils possèdent des écartements presque égaux; ils paraissent enfin subir tous deux, sous l'influence des variations de température, les mêmes changements d'intensité que la bande primitive. Ils sont, au contraire, indépendants au point de vue des dissymétries d'intensité et de position.

Ces résultats ne sont établis que pour les cristaux. Pour les spectres cannelés des vapeurs, j'ignore si les effets sont les mêmes, mais je suis bien persuadé que la *polarisation incomplète* et les *résidus* ne sont qu'une apparence.

Quoique n'ayant trouvé aucune explication sur la nature de ce phénomène, M. Dufour avait cru voir dans l'existence des résidus une grave objection à l'hypothèse des électrons positifs; l'objection paraissait d'autant plus fondée que ce physicien avait donné une règle d'après laquelle les résidus étaient liés au phénomène positif. J'avais déjà montré que cette règle ne s'appliquait pas aux cristaux; aujourd'hui je prouve, au moins pour les cristaux, qu'il n'y a pas de vrais résidus. Que reste-t-il de l'objection de M. Dufour?

Il est évident que l'existence d'électrons des deux signes expliquerait les effets observés. Si l'on veut se passer de l'hypothèse des électrons positifs, je remarque seulement que les théories les plus complètes (Lorentz, Voigt, Ritz) qui rendent compte des effets les plus anormaux, sont impuissantes (du moins sous leur forme actuelle) à expliquer *la simultanéité des phénomènes positifs et négatifs pour un même système vibrant*. Je ne sais s'il est possible d'expliquer ce fait au moyen des seuls électrons négatifs, mais au prix de quelles difficultés et de quelles hypothèses gratuites y parviendrait-on! J'estime donc que l'interprétation de ces phénomènes par l'existence d'électrons des deux signes, à cause de son extrême simplicité, mérite d'être prise en considération, à titre d'hypothèse bien entendu.

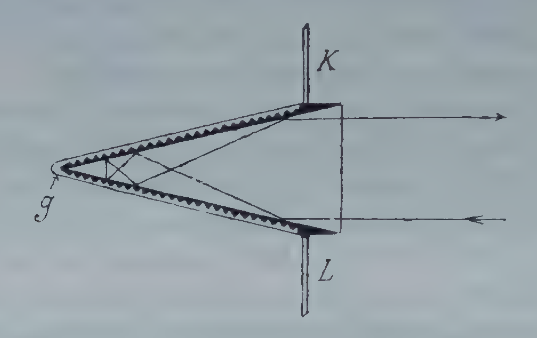
PHYSIQUE. — *Détermination de la constante de la loi de Stefan.* Note [1] de M. C. **Féry**, présentée par M. E. Bouty.

Dans une précédente Note (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, 22 mars 1909, p. 777), j'ai montré qu'il est indispensable, dans les mesures de rayonnement, d'employer un *récepteur intégral*.

---

[1] Présentée dans la séance du 29 mars 1909.

Le récepteur dont je me suis servi dans le présent travail était un cône en cuivre rouge (*fig.* 1) dont l'angle au sommet avait 30°. L'intérieur était noirci au noir de fumée comme il a été indiqué précédemment, et l'extérieur, fileté, portait un fil de manganine isolé pour l'étalonnage de l'appareil en watts.



Ce système, protégé par une gaine *g* en maillechort poli, était supporté au centre d'une sphère métallique par des tiges de constantan K.

Une tige de laiton isolée L reliait le récepteur au galvanomètre, dont l'autre borne communiquait à la sphère formant soudure froide.

En assurant, par ces tiges, une perte prépondérante de chaleur par conductibilité, on rend négligeables les pertes par convection, et surtout par rayonnement, qui enlèvent toute proportionnalité aux déviations.

Le récepteur avait $1^{cm},55$ de diamètre; la source rayonnante était un four électrique, diaphragmé par un écran métallique refroidi par de l'eau, et qui portait une ouverture circulaire de $2^{cm},50$ de diamètre.

A une distance de $40^{cm},7$, le four étant à 1520° absolus, on obtenait 383^{mm} de déviation sur l'échelle du galvanomètre, ce qui correspondait à $0^{watt},0618$ et à plus de 3°,5 d'élévation de température du récepteur.

La proportionnalité absolue des déviations aux watts dépensés jusqu'à $0^{watt},1$ montre que la convection et le rayonnement sont tout à fait négligeables devant les pertes par conductibilité dans la région employée.

Voici le Tableau résumant cette courbe, dont on n'a utilisé que le premier vingtième dans les mesures :

W.	Millivolts.
0,1	0,185
0,2	0,360
0,3	0,525
0,4	0,685
0,5	0,840
0,6	0,990
0,7	1,140
0,8	1,28

W.	Millivolts.
0,9	1,42
1,0	1,55
1,1	1,68
1,2	1,81
1,3	1,94
1,35	2,00

Quelques mesures préliminaires ayant montré la parfaite proportionnalité des déviations aux inverses des carrés des distances, pour une même température du four, je procédai à une série, à diverses températures, pour une même distance ($40^{cm},7$).

La température du four était donnée par un couple au platine, soigneusement étalonné, et qui fut revu à la fin de la série.

Température vulgaire.	$(T^4 - t^4)\,10^{12}$.	W.	$\left(\frac{W}{T^4 - t^4}\right)$.	πa ou $\sigma \times 10^{-12}$ ou $\pi\left(\frac{W}{T^4 - t^4} \times \frac{D^2}{SS'}\right)$.
529	0,408	0,004325	1,06	6,04
555	0,461	515	1,115	6,35
565	0,488	561	1,15	6,55
600	0,573	643	1,20	6,39
690	0,858	936	1,091	6,22
753	1,103	0,0117	1,06	6,04
840	1,533	180	1,17	6,66
895	1,903	201	1,055	6,02
921	2,053	224	1,093	6,23
1011	2,720	306	1,115	6,35
1040	2,99	335	1,12	6,39
1095	3,50	391	1,12	6,39
1123	3,90	421	1,08	6,16
1162	4,25	471	1,11	6,33
1205	4,80	538	1,12	6,39
1268	5,70	618	1,082	6,16
1263	5,59	625	1,12	6,39
1263	5,59	620	1,11	6,32

Le rapport $\frac{W}{T^4 - t^4}$ n'offre aucune marche systématique; sa constance montre la grande exactitude de la loi de Stefan. La précision devient très bonne à partir de 1000°.

La valeur précédemment admise pour σ est $5,32 \times 10^{-12}$ watt : cm²; l'excès de 18,4 pour 100, que présente la moyenne $6,30 \times 10^{-12}$ watt : cm²,

des résultats de la dernière colonne, est bien de l'ordre que faisaient prévoir les mesures préliminaires. Je suppose la valeur de σ, ainsi déterminée, exacte à ± 2 pour 100 près. La valeur de $a \times 10^{-12}$ est donc extrêmement voisine de 2×10^{-12} watt : cm².

CHIMIE MINÉRALE. — *L'atmosphère des salles d'inhalation d'eau minérale brumifiée* [1]. *Identification de l'eau brumifiée avec l'eau de la source.* Note [2] de M. **Cany**, présentée par M. Armand Gautier.

A l'occasion de recherches sur la pénétration dans les voies respiratoires des liquides pulvérisés, et notamment des eaux minérales brumifiées, nous avons procédé à une étude méthodique de l'atmosphère des salles d'inhalation.

La brume médicamenteuse; sa production; sa composition. Ventilation des salles. — Dans les salles d'inhalation de la Bourboule [3], l'eau minérale de Choussy-Perrière arrive, sous pression de 75^{atm} à 80^{atm}, au niveau d'ajutages en agate (72 par salle), qui la convertissent en un jet filiforme très fin. Ce jet rencontre une lame de bronze inclinée à 45°, qui le divise en gouttelettes extrêmement fines ($0^{\mu},6$ à 12^{μ}, comme Emmerich l'a démontré) [4].

Ces gouttelettes sont entraînées dans la salle par un courant d'air chaud, à température variable, destiné en outre à renouveler l'air vicié. Cet air est expulsé au moyen de ventilateurs, à la fois par le plafond et par le sol perforé, à raison de 1500^{m^3} à l'heure environ : soit pour une salle de 425^{m^3}, un renouvellement total de l'atmosphère d'au moins trois fois dans 1 heure; ce qui octroie à chaque malade (en fonctionnement complet : 50 malades par salle) une ration personnelle de 30^{m^3} à l'heure.

L'atmosphère (mélange d'air et d'eau brumifiée) est constituée par un brouillard épais, très opaque, dont la composition varie très sensiblement, suivant la hauteur

---

[1] Nous avons proposé d'appeler ainsi le brouillard artificiel qui remplit les salles d'inhalation et *procédé de brumification* le procédé qui sert à le produire : Cany, *Pulvérisations et inhalations d'eaux minérales au point de vue thérapeutique* (*Rapport au Congrès d'Hydr.*, Alger, 1909).

[2] Présentée dans la séance du 29 mars 1909.

[3] Pour la description, les détails de construction et de ventilation, *voir* Sersison, *La cure arsénicale et les nouvelles salles d'inhalation de La Bourboule* (5 pl. et 2 phot.), Masson, Paris, 1905.

[4] Emmerich, *Vergleichende Untersuchungen über die Leistungen verschiedener Inhalationsystème* (*Münch. Med. Woch.*, 1901, p. 1050).

considérée au-dessus du sol :

	Eau par mètre cube.
A $0^m,25$ au-dessus du sol	147^g
A $1^m,20$ au-dessus du sol (hauteur de la bouche d'un homme assis)	172,4
A $2^m,30$ au-dessus du sol	125,5

La hauteur optimum est donc bien celle à laquelle se trouvent les malades pour respirer la brume médicamenteuse.

Un échantillon d'air de la salle, pris à la fin d'une séance, à $0^m,25$-$0^m,30$ au-dessus du sol, nous a fourni la composition suivante :

	Pour 100.
Oxygène	20,76
Azote (et autres gaz)	79,24

enfin, une quantité d'acide carbonique qui n'atteint pas 0,05 pour 100, limite d'appréciation pour la faible quantité d'air soumise à l'analyse.

Composition de l'eau brumifiée; comparaison avec l'eau de la source. — L'eau brumifiée a été condensée au moyen d'un réfrigérant et les échantillons recueillis furent comparés à de l'eau de Choussy-Perrière, puisée au même moment à la source.

Couleur, limpidité, goût, odeur, absolument identiques.

	Eau	
	de la source.	brumifiée.
Densité à 15°	1,00380	1,00360
Δ cryoscopique	—0,30	—0,28
Pour 1l.		
Résidu sec à 170°	4^g,745	4^g,31
Alcalinité en (NaOH)	0,84	0,80
Chlore	1,750	1,614
» correspondant à NaCl	2,885	2,661
Soufre	0,0412	0,0385
» correspondant à SO^4Na^2	0,1881	0,1755
Fer	0,000333	0,00029
» correspondant à Fe^2O^3	0,000471	0,000414
Silice	0,134	0,117
Arsenic	0,0069	0,0034

Les dosages comparatifs de ces différents éléments nous fournissent, entre l'eau de source et l'eau brumifiée, le rapport à peu près constant de 1

à 1,07. La légère dilution de l'eau brumifiée (70^g par litre) vient, selon nous, de l'apport de vapeur d'eau par l'air chaud de la ventilation.

Le taux comparatif de l'arsenic semble présenter une différence un peu plus sensible (1 à 2,05); ainsi d'ailleurs que celui du fer (1 à 1,14) et celui de la silice (1 à 1,14).

Dans l'hypothèse d'une précipitation lente de ces éléments dans les vases où l'eau était recueillie, nous avons examiné le dépôt des bouteilles de nos divers échantillons. Dans ce dépôt composé de *Penicillium* et d'une partie impondérable de silice, nous avons trouvé par litre :

Poids du dépôt	0^g,0087	0^g,0072
Arsenic	0^g,000007	0^g,000002

Ne pouvant expliquer par une précipitation dans les bouteilles la légère différence constatée, nous avons examiné le dépôt assez abondant adhérent aux revêtements de faïence des murs de la salle. Ce dépôt, de couleur rouge orangé, est composé par décimètre carré :

SiO^2	0^g,027	à	0^g,031
Fe^2O^3	0,090	à	0,110
As	0,001	à	0,003

On peut donc, selon toute vraisemblance, songer à la fixation partielle de l'arsenic par le fer qui se dépose.

A ces quelques restrictions près, on peut conclure que le procédé de brumification de l'eau minérale utilisé à La Bourboule (compression à 80^{atm}, division en fines gouttelettes et entraînement de ces gouttelettes par un actif courant d'air), n'apporte à la constitution physico-chimique de l'eau que des modifications insignifiantes dont on n'a pas à tenir compte dans la pratique thérapeutique des inhalations.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de l'oxyde graphitique et la définition du graphite.* Note de M. **Georges Charpy**, présentée par M. H. Le Chatelier.

La distinction du graphite et du carbone amorphe repose, depuis les travaux de Berthelot, sur l'emploi du réactif de Brodie, mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium qui dissout le carbone amorphe et donne avec le graphite un corps jaune insoluble, l'oxyde graphitique. Cette

réaction a toujours été employée sous la forme empirique que lui avait donnée Brodie en 1860 et qui se prête mal à une étude quantitative.

Une méthode quantitative serait cependant nécessaire pour déterminer les conditions dans lesquelles le carbone amorphe se transforme en graphite et contrôler l'hypothèse d'après laquelle Berthelot admettait l'existence de toute une série de carbones correspondant à des condensations polymériques. En vue d'apporter une contribution à cette question, à laquelle les récentes recherches de MM. Le Chatelier et Wologdine sur le graphite ont donné un nouvel intérêt, nous avons étudié l'action de divers mélanges oxydants sur différents carbones naturels ou artificiels.

Dans ces essais, nous avons d'abord constaté que la formation de l'oxyde graphitique peut être obtenue avec d'autres oxydants que le mélange de Brodie; nous citerons en particulier le mélange d'acide sulfurique concentré et de permanganate de potassium, ainsi que le mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide chromique.

Le mélange permanganique transforme la plombagine naturelle purifiée ou le graphite de la fonte en oxyde graphitique cristallisé sans qu'il soit besoin d'élever la température. Si l'on chauffe, la vitesse de formation de l'oxyde graphitique augmente rapidement, mais en même temps l'on constate qu'une partie du carbone s'élimine à l'état d'anhydride carbonique, en proportion d'autant plus forte que la température est plus élevée; quand on opère sur la plombagine, le dégagement est presque nul à la température ordinaire et reste très faible jusque vers 45°, mais s'accentue rapidement au-dessus de cette température; aux environs de 100°, on dégage à peu près la moitié du carbone traité en 18 heures.

Le mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique agit comme le mélange permanganique, mais a une tendance beaucoup plus grande à transformer le carbone ou l'oxyde graphitique en anhydride carbonique. A la température de 100°, tout le carbone de la plombagine est dégagé à l'état d'anhydride carbonique au bout de 4 à 5 heures; à 45° la vitesse de dégagement de CO^2 est à peu près la même qu'avec le mélange permanganique à 100°; enfin, à la température ordinaire, on observe encore qu'au bout de 24 heures, près de 15 pour 100 du carbone s'est dégagé à l'état gazeux.

En opérant à une température trop élevée ou en prolongeant trop longtemps le contact du réactif, on s'expose donc à gazéifier tout le carbone et à ne pas pouvoir constater la formation de l'oxyde graphitique; si l'on arrête l'opération à temps, on peut, au contraire, constater que le graphite est transformé en oxyde graphitique par contact avec le mélange chromique à la température ordinaire.

Le mélange de Brodie, qui comporte l'emploi d'un réactif solide et doit par suite être renouvelé fréquemment, se prête mal aux mêmes observations; d'après les essais que nous avons effectués, il semble qu'au point de vue de l'énergie de l'oxydation qu'il peut produire sur le carbone, il soit encore un peu moins actif que le mélange permanganique. A la température ordinaire, il ne gazéifierait le carbone que très lentement; mais cette réaction se produit dès qu'on élève légèrement la température.

Ce que nous venons de dire se rapporte à la plombagine naturelle puri-

fiée ou au graphite extrait de la fonte, qui se comportent sensiblement de la même façon. Avec d'autres carbones, le phénomène garde la même allure générale, mais les vitesses de réaction sont considérablement modifiées.

En soumettant différents carbones à l'action de mélanges oxydants à des températures plus ou moins élevées et pendant des temps plus ou moins longs, on peut constater la formation d'oxyde graphitique avec des carbones qui ont été classés jusqu'ici comme carbones amorphes. Cela tient à ce que le mode opératoire indiqué par Brodie et adopté par Berthelot et Moissan pour caractériser le graphite, dans lequel on chauffe lentement le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique jusque vers 60°, peut, dans certains cas, masquer la formation de l'oxyde graphitique, comme nous avons vu plus haut que le mélange chromique le fait même pour la plombagine. La détermination de la densité, faite avec les précautions indiquées par MM. Le Chatelier et Wologdine, fournit un criterium beaucoup plus sûr. C'est ainsi qu'en mesurant la densité après plusieurs compressions du corps obtenu en décomposant par la chaleur de l'oxyde graphitique, corps que Berthelot considérait comme un oxyde particulier, l'oxyde pyrographitique, et que M. Le Chatelier rapprochait du noir de fumée, nous avons obtenu le chiffre de 2,25, densité du graphite. Ce carbone, cependant, se dissout intégralement quand on le soumet à la réaction de Brodie; mais si l'on fait agir le réactif à froid seulement, sur l'oxyde pyrographitique comprimé, et si l'on ne prolonge pas trop le contact, on observe nettement la formation de l'oxyde graphitique, déflagrant sous l'influence de la chaleur. De même, le carbone extrait de l'acier par dissolution du métal dans le chlorure cuivrique peut, après dessiccation à chaud et compression à quelques milliers d'atmosphères, atteindre la densité de 2,25; il se dissout cependant dans les mélanges oxydants plus facilement encore que l'oxyde pyrographitique; mais si l'on opère seulement à froid et pendant un temps assez court, soit avec le mélange de Brodie, soit avec le mélange permanganique, on peut observer nettement la formation d'un corps ayant les propriétés de l'oxyde graphitique et qui se dissout dans un excès de réactif lentement, mais beaucoup plus vite cependant que l'oxyde préparé avec la plombagine, probablement par suite de l'état de division dans lequel il se trouve.

En résumé, il semble que la définition du graphite ne puisse être basée sur les réactions oxydantes qu'à condition d'y introduire certaines précautions que ne comporte pas le mode opératoire de Brodie; en tenant compte de cette observation on est conduit à admettre que certains carbones, notam-

ment le produit de la décomposition de l'oxyde graphitique par la chaleur (oxyde pyrographitique) et le carbone extrait de l'acier par dissolution du métal dans les sels métalliques, doivent être classés dans la catégorie des graphites.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'anhydride iodique pur.* Note [1] de M. **Marcel Guichard**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Malgré le grand nombre des réactions indiquées pour préparer l'acide iodique, il est difficile de trouver une méthode qui produise cette substance dans des conditions satisfaisantes de pureté et de rendement.

Les procédés qu'on a le plus recommandés sont l'oxydation de l'iode par le chlorate de potasse et l'oxydation par l'acide azotique fumant.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont très loin d'être satisfaisants :

I. D'après Millon, on oxyde l'iode par le chlorate de potasse, puis on transforme l'iodate de potasse en iodate de baryte, d'où on libère l'acide iodique par l'acide sulfurique.

Stas [2], après avoir étudié cette méthode, estime qu'elle ne peut convenir pour se procurer de l'acide iodique pur.

En effet, si l'on fait agir l'acide sulfurique sur un excès d'iodate de baryte, il reste dans l'acide iodique obtenu un peu de ce sel qui s'y dissout de façon appréciable, et, si l'on fait intervenir un excès d'acide sulfurique pour détruire la totalité de l'iodate de baryte, il reste dans la solution un peu de sulfate de baryte et de l'acide sulfurique.

Nous avons constaté, par exemple, que 100^{gr} d'eau contenant 91^{gr} d'anhydride iodique dissolvent $0^{g},15$ de sulfate de baryte à 15°.

Les cristallisations dans l'eau sont incapables de séparer de l'acide iodique l'iodate ou le sulfate de baryte, et une calcination ménagée ne peut le débarrasser complètement de l'acide sulfurique qu'il retient.

Nous sommes pourtant parvenu à purifier cet acide iodique en nous basant sur la remarque suivante :

La solubilité de l'acide iodique, très considérable dans l'eau pure, puisqu'elle atteint $187^{g},4$ pour 100, est moins grande dans l'eau contenant de l'acide azotique et diminue à mesure que croît la quantité relative de cet acide.

---

(1) Présentée dans la séance du 29 mars 1909.

(2) *Œuvres complètes*, t. I, 1894, p. 543.

Ainsi nous avons trouvé qu'à 20° :

100g d'acide azotique de densité	1,27	dissolvent	9g,1	d'anhydride I^2O^5	,
100g »	» 1,33	»	5g,5	»	,
100g »	» 1,4	»	0g,67	»	.

La solubilité de l'anhydride iodique passe ainsi de 187g,4 dans l'eau pure à 0g,67 dans l'acide de densité 1,4.

On sait d'autre part que l'acide azotique étendu se concentre, quand on le chauffe, jusqu'à ce que sa densité soit précisément voisine de 1,4.

La concentration de l'acide azotique contenant de l'acide iodique en solution paraît se faire sensiblement de la même manière, de sorte qu'en ajoutant à une solution aqueuse d'acide iodique son volume d'acide azotique de densité 1,33, puis concentrant de façon à diminuer la liqueur des deux tiers, on précipite presque tout l'acide iodique à l'état de poudre cristalline dont la quantité augmente encore par refroidissement.

Cette insolubilisation presque complète de l'acide iodique permet de le débarrasser des impuretés qui l'accompagnent, sulfate, iodate de baryte, qui sont assez solubles dans l'acide azotique concentré et aussi de l'acide sulfurique libre, s'il en renferme.

Par exemple, un échantillon d'acide brut, très riche en acide sulfurique, chauffé d'abord à 220°, renferme outre cette impureté un résidu fixe s'élevant à $\frac{3}{1000}$ de son poids. Après cinq cristallisations successives dans l'acide azotique, le résidu n'est plus que de $\frac{8}{100000}$. On ne trouve plus d'acide sulfurique libre.

Le rendement atteint environ 50 pour 100 du rendement calculé à partir de l'iode total mis en expérience. La préparation précédente présente l'avantage de pouvoir être effectuée facilement à partir de 500g ou 1kg d'iode, mais elle comporte des opérations assez longues, et exige l'emploi de divers réactifs qui doivent être eux-mêmes préparés soigneusement si l'on veut pousser très loin la purification de l'acide iodique.

II. On a jusqu'ici donné la préférence à l'oxydation de l'iode par l'acide azotique fumant.

Ici on opère en présence d'un excès d'iode facile à séparer de l'acide iodique, par sublimation; le rendement doit alors être rapporté à l'acide azotique. Or, avec 100g d'acide fumant on n'obtient guère plus de 2g d'anhydride iodique. D'autre part, si l'on admet que l'acide azotique fournit à l'iode un atome d'oxygène sur six, 100g d'acide, comptés à 95 pour 100 d'acide AzO^3H, devraient donner 50g d'anhydride I^2O^5. Le rendement pratique est donc de 4 pour 100, c'est-à-dire très mauvais.

Nous avons été conduit à oxyder l'iode par l'anhydride azotique. L'iode sec et mieux l'iode humide se transforment très facilement, avec élévation de température, en anhydride iodique au contact d'anhydride azotique en vapeurs.

Il convient d'opérer de la façon suivante :

Au col d'une cornue tubulée bouchant à l'émeri, de 500^{cm^3}, on soude un tube de verre long de 80^{cm} et large de $2^{cm},5$. Ce tube, maintenu horizontal, renferme 60^g d'iode, humecté d'acide azotique fumant, étalé sur une grande longueur, et présentant ainsi une surface étendue à l'action de l'anhydride azotique.

Ce dernier est produit en introduisant dans la cornue un mélange, fait en refroidissant comme cela fut indiqué par M. Berthelot, de 125^g d'acide azotique fumant et de 150^g d'anhydride phosphorique.

Si l'on a soin de chauffer la cornue au bain-marie, le dégagement d'anhydride azotique se fait très régulièrement et sans boursouflement.

On maintient la température du bain-marie, au début, à 50°; plus tard, on la laisse monter progressivement jusqu'à 90°.

Après l'expérience, en inclinant le tube pour faire tremper son extrémité dans un verre contenant de l'eau, et produisant une lente aspiration par la tubulure de la cornue, on fait monter l'eau dans le tube; elle y dissout l'acide iodique. On peut ensuite évaporer à sec cette solution et chauffer à 220° l'anhydride obtenu.

Cette nouvelle manière d'oxyder l'iode est dix fois plus avantageuse que la méthode qui utilise l'action directe de l'acide fumant, car elle donne, à partir de 100^g d'acide azotique fumant, 20^g d'anhydride iodique au lieu de 2^g. On pourrait théoriquement en obtenir 50^g, ce qui fait un rendement de 40 pour 100.

L'action de l'anhydride azotique sur l'iode nous semble convenir pour préparer des échantillons très purs d'anhydride iodique. Le corps oxydant est en effet distillé dans l'expérience elle-même, et il serait facile de sublimer également l'iode dans le tube où se fait l'oxydation.

Je recherche actuellement à déterminer dans quelle mesure il est possible d'éliminer quelques impuretés dont on peut encore craindre la présence dans l'anhydride iodique ainsi préparé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de la laudanosine.* Note de M. **Amé Pictet** et M[lle] **M. Finkelstein**, présentée par M. A. Gautier.

M. B. Athanasesco et l'un de nous [1] ont obtenu il y a quelques années la laudanosine en partant d'un autre alcaloïde de l'opium, la papavérine, en réduisant son chlorométhylate par l'étain et l'acide chlorhydrique, et en dédoublant le produit (méthyltétrahydropapavérine racémique) en ses

[1] A. Pictet et B. Athanasesco, *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 689.

deux modifications optiques au moyen de l'acide quinique ; la modification dextrogyre s'est montrée identique à la laudanosine naturelle.

Cette synthèse partielle fixait la constitution de la laudanosine ; sa formule découle comme suit de celle de la papavérine, qui a été, on le sait, établie par M. Goldschmiedt :

CH; CH^3O; CH; CH^3O; Az; C; CH^2; OCH^3; OCH^3 → CH^2; CH^3O; CH^2; CH^3O; Az — CH^3; CH; CH^2; OCH^3; OCH^3

Papavérine (tétraméthoxybenzyl-isoquinoléine). — Laudanosine (méthyltétrahydropapavérine droite).

Nous avons réussi aujourd'hui à effectuer la synthèse complète de la laudanosine ; la longue série des opérations qui nous ont conduits à ce résultat peut être résumée comme suit :

1° Préparation de l'*homovératrylamine*

$$(CH^3O)^2C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - AzH^2$$

par l'action de l'hypobromite de soude sur l'amide diméthylhydrocaféique

$$(CH^3O)^2C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CO - AzH^2$$

(obtenue elle-même à partir de la méthylvanilline par des réactions connues).

2° Préparation de l'*acide homovératrique* à partir de l'eugénol selon les indications de Tiemann et Nagai [1], et transformation de cet acide en son chlorure

$$(CH^3O)^2C^6H^3 - CH^2 - COCl.$$

3° Combinaison du chlorure homovératrique et de l'homovératrylamine en présence de soude caustique, ce qui donne l'*homovératroyl-homovératrylamine*

$$(CH^3O)^2C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - AzH - CO - CH^2 - C^6H^3(OCH^3)^2.$$

4° Traitement de ce composé par l'anhydride phosphorique ; il y a, dans ces condi-

---

[1] *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. X, p. 201.

tions, perte d'une molécule d'eau, cyclisation et formation d'une *dihydropapavérine,* selon l'équation

```
             CH²                              CH²
CH³O/\  /\CH²                    CH³O/\  /\CH²
   |  |  |                           |  |  |
CH³O\/ H  AzH                    CH³O\/  \\Az
          \                                \/
          CO                                C
          |            =                    |            + H²O.
          CH²                               CH²
          |                                 |
         /\                                /\
        |  |                              |  |
        |  |OCH³                          |  |OCH³
         \/                                \/
         OCH³                              OCH³
```

5° Transformation de la dihydropapavérine en son chlorométhylate et réduction de celui-ci au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Le produit de cette dernière opération est, comme un examen comparatif nous l'a montré, identique en tous points à la *méthyltétrahydropapavérine racémique* obtenue par réduction de la papavérine de l'opium.

Étant donné que la méthyltétrahydropapavérine a été, comme on l'a dit plus haut, convertie par dédoublement en sa modification dextrogyre, et que celle-ci a été reconnue être identique à la laudanosine naturelle, la synthèse complète de cette dernière base se trouve donc réalisée.

C'est le premier alcaloïde de l'opium qui ait été reproduit à cette heure artificiellement.

Nous espérons obtenir la papavérine par oxydation ménagée de la dihydropapavérine. Nous avons aussi l'intention d'étendre les réactions indiquées plus haut à certains composés aromatiques de constitution semblable, ce qui pourra nous conduire à la synthèse d'autres alcaloïdes du groupe de la papavérine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation catalytique des cétones.* Note de M. J.-B. Senderens, présentée par M. Georges Lemoine.

I. Dans une précédente Communication [1], j'ai indiqué comment l'alumine précipitée et séchée au-dessous du rouge permettait d'obtenir facile-

[1] *Comptes rendus,* 25 janvier 1909, p. 227.

ment l'éther ordinaire en partant de l'alcool éthylique. L'oxyde de méthyle s'obtient dans les mêmes conditions, à des températures qui ont varié de 250° à 370°. Avec l'alcool propylique intervient la formation d'un carbure éthylénique condensé, de telle sorte que la proportion d'oxyde de propyle n'a pas dépassé 30 pour 100. C'est également un carbure éthylénique condensé, le diisobutylène, qui constitue la presque totalité de la transformation de l'alcool isobutylique. Je me suis adressé sans succès à des catalyseurs autres que l'alumine, sulfate, silicate et phosphate d'alumine, anhydride tungstique, thorine. La préparation des oxydes alcooliques par l'alumine se borne donc pratiquement aux deux premiers termes, les oxydes de méthyle et d'éthyle, qui sont, il est vrai, les plus importants et qu'il sera facile de fabriquer industriellement par le nouveau procédé.

II. Pour les acétones, au contraire, le procédé de préparation que je vais décrire a complètement réussi dans tous les cas où il a été employé, en sorte qu'il paraît d'une application générale.

J'avais déjà préparé la propanone en faisant agir l'alumine précipitée sur les vapeurs d'acide acétique [1]. On peut admettre que, dans une première phase, on a l'anhydride acétique :

$$\begin{matrix} CH^3-CO.O\boxed{H} \\ CH^3-CO.\boxed{OH} \end{matrix} = H^2O + \left.\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\right\rangle O.$$

Puis cet anhydride se trouve lui-même décomposé en donnant l'acétone :

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\right\rangle O = CO^2 + CH^3-CO-CH^3.$$

Et, en effet, des vapeurs d'anhydride acétique passant sur l'alumine donnent, dès 300°, de la propanone et CO^2 qui se produit en abondance vers 380°.

Or, tandis qu'avec l'acide acétique l'alumine précipitée fournit très aisément la propanone, avec l'acide propionique l'opération déjà marche moins bien; avec l'acide butyrique, le rendement est médiocre; il devient mauvais avec l'acide isobutyrique.

La réaction se fait beaucoup mieux lorsque, au lieu de l'acide libre, on emploie son éther éthylique, qui est catalysé d'après l'équation

$$2\,RCO.OC^2H^5 = 2\,C^2H^4 + CO^2 + H^2O + RCOR.$$

Aux températures de 380° à 420°, on a un rendement très convenable d'acétone dont il y aurait eu lieu d'être satisfait si, par une autre voie, je n'avais trouvé mieux.

---

[1] *Comptes rendus*, 9 juin 1908, p. 1311.

III. En essayant les catalyseurs nommés plus haut, je constatai que la *thorine* (ThO^2 anhydre), qui s'était montrée la moins efficace pour la production des oxydes alcooliques, convertissait au contraire les acides libres en acétones avec une facilité remarquable. Le liquide recueilli se partage, sauf pour la propanone qui est très soluble, en deux couches superposées : une couche inférieure aqueuse et une couche supérieure qui était la cétone sensiblement pure.

J'ai obtenu de la sorte, outre la propanone déjà préparée par l'alumine, les cétones suivantes :

La *propione* ou *diéthylcétone* $C^2H^5 - CO - C^2H^5$, à partir de l'acide propionique, dont la transformation en acétone par la thorine commence vers 280° et se fait rapidement, sans aucune perturbation, de 380° à 420°. On recueille un liquide bouillant à peu près en entier vers 102° et ayant une odeur qui rappelle celle de la propanone.

La *butyrone* ou *dipropylcétone* $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^3$, à partir de l'acide butyrique normal, qui bout à 161°-163° et dont les vapeurs, en passant sur la thorine, de 380° à 420°, fournissent un liquide bouillant presque totalement vers 145° et ayant une odeur de fruit.

L'*isobutyrone* ou *diisopropylcétone* $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CO - CH\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ avec l'acide isobutyrique, qui bout à 152° et qui, en présence de la thorine, fournit, de 400° à 430°, un liquide bouillant vers 125° et ayant une odeur légèrement camphrée, surtout à chaud.

IV. Un cas intéressant était celui de l'acide formique. Sa décomposition catalytique par déshydratation externe conduirait à l'aldéhyde formique

$$\begin{matrix} HCO.O\boxed{H} \\ HCO.\boxed{OH} \end{matrix} = H^2O + CO^2 + HCHO.$$

Mais on sait que, dès la température de 260°, la chaleur seule décompose cet acide en eau et oxyde de carbone

$$HCO.OH = H^2O + CO.$$

Cette action de la chaleur ne risque-t-elle pas d'être prépondérante ? Elle l'est en effet avec l'alumine qui abaisse seulement à 200° la température de destruction, et il ne se dégage que de l'oxyde de carbone.

Avec la thorine les choses se passent autrement. La réaction commence encore vers 200°; mais on a toujours une forte proportion de gaz carbonique qui atteint son maximum vers 250°, où elle s'élève à 65,5 pour 100. Le liquide recueilli sent fortement le formol et est un mélange d'aldéhyde formique et d'acide non altéré.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation de peroxydes dans l'oxydation des organo-magnésiens.* Note de M. **H. Wuyts**, présentée par M. D. Gernez.

M. Bodroux, en traitant la solution éthérée de phénylbromure de magnésium par l'oxygène, a pu isoler du phénol (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 158).

Reprenant cette étude, j'ai constaté en même temps que la formation de phénol celle d'autres corps dont l'apparition ne peut guère s'expliquer qu'en admettant l'existence temporaire dans le mélange de substances extrêmement actives. J'ai obtenu du benzène beaucoup de diphényle, du paradiphénylbenzène, des phénols autres que le phénol ordinaire, et enfin de l'alcool phényléthylique secondaire en quantité considérable et un peu d'alcool éthylique.

La formation simultanée de ces deux alcools me paraît être le premier exemple où l'on voit, dans les solutions de Grignard, l'éther participer directement à la réaction. On pourrait la formuler très simplement :

$$C^6H^5MgBr + C^2H^5OC^2H^5 + O = C^6H^5CHOH.CH^3 + C^2H^5OMgBr.$$

Mais, d'après toute vraisemblance, les choses sont plus compliquées. Rappelons, d'autre part, que Poleck et Thümmel (*Ber. deutsch. Gesell.*, t. XXII, p. 2863) ont montré que l'alcool vinylique est un produit d'oxydation de l'éther. Or l'alcool phényléthylique pourrait précisément s'obtenir par l'addition de $C^6H^5.MgBr$ à la molécule de l'alcool vinylique ou de son isomère l'aldéhyde éthylique. Quoi qu'il en soit, il semble difficile d'attribuer à l'action directe de l'oxygène la formation de ces substances; j'ai cherché à mettre en évidence d'une autre manière l'existence de composés peroxydés dans les solutions éthéro-magnésiennes exposées à l'action de l'oxygène.

De l'éthylbromure de magnésium additionné de toluène, soumis à basse température à un courant d'oxygène sec, devient capable de mettre de l'iode en liberté dans une solution d'iodure de potassium légèrement acétique.

L'hydroquinone traitée par un organo-magnésien ne tarde pas à bleuir à l'air; la coloration est intense dans l'oxygène pur. Par contre, l'hydroquinone en léger excès, additionnée de la solution magnésienne dans l'hydrogène, ne bleuit pas quand on l'expose ensuite à l'air; ce n'est qu'après de nombreuses heures qu'elle se colore faiblement.

L'emploi de ces réactifs pouvait laisser quelque doute, certains échantillons d'éther agissant facilement sur le premier et légèrement sur le second; mais cet éther peroxydé est sans action sur les deux réactifs suivants.

La diphénylamine mêlée aux solutions magnésiennes à l'abri de l'air donne un liquide incolore; à l'air, il se développe une coloration bleue très intense passant bientôt au rouge violacé.

Le sulfure d'éthyle et de paradiméthylaminophényle $C^2H^5SC^6H^4N(CH^3)$ donne lieu aussi à une très belle coloration bleue au contact de l'air.

Comme l'organométallique est un milieu réducteur et que ces réactions colorées ne sont explicables que par l'intervention d'un oxydant énergique, j'y vois, tout comme dans l'oxydation de C^6H^5MgBr, la présence de peroxydes qui seraient les produits primaires de cette oxydation.

Je continue mes recherches.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les tétrahydronaphtylglycols (cis et trans) et leur combinaison.* Note de M. **Henri Leroux**, présentée par M. E. Jungfleisch.

I. MM. Bamberger et Lodter [1] ont préparé un tétrahydronaphtylglycol (*a*) en saponifiant par la potasse aqueuse, soit le dibromure de dihydronaphtaline (*b*), soit la tétrahydronaphtylchlorhydrine (*c*) :

```
  CH   CH²        CH   CH²        CH   CH²        CH   CH²
HC   C   CHOH   HC   C   CHBr   HC   C   CHOH   HC   C   CH
     ‖                ‖                ‖                ‖      >O
HC   C   CHOH   HC   C   CHBr   HC   C   CHCl   HC   C   CH
  CH   CH²        CH   CH²        CH   CH²        CH   CH²
     a.               b.               c.               d.
```

La présente Note fait connaître un isomère de ce glycol; elle établit que le premier de ces composés est un stéréoisomère cis, le second étant le stéréoisomère trans; elle établit en outre que les deux isomères, cis et trans, forment entre eux une combinaison dont la connaissance présente un intérêt général parce qu'elle indique l'existence d'autres combinaisons analogues.

II. J'ai obtenu deux corps ayant la composition du tétrahydronaphtylglycol en traitant, à l'ébullition et en solution acétique, le dibromure de

---

[1] *Annalen der Chemie*, t. CCLXXXVIII, 1895, p. 74.

dihydronaphtaline par l'acétate d'argent pris en léger excès; on obtient un éther acétique liquide, très peu fluide, incristallisable. Cet éther est saponifié après une demi-heure d'ébullition avec la potasse alcoolique; on sature alors par CO^2 et l'on distille le liquide alcoolique; le résidu est un mélange des glycols.

L'ensemble, après cristallisation dans la benzine, fond à 110°; mais, lorsqu'on le soumet à des cristallisations répétées un grand nombre de fois, on le sépare en deux substances, l'une plus soluble et fusible à 118°, l'autre fusible à 140°. Ces deux corps donnent à l'analyse des chiffres qui correspondent à la formule : $C^{10}H^{12}O^2$.

III. Ces deux produits sont isomères avec le glycol fusible à 135°, découvert par Bamberger et Lodter; ce dernier composé, ayant été obtenu aussi en hydratant l'oxyde d'éthylène correspondant (*d*), par simple ébullition avec l'eau, doit être envisagé comme l'isomère cis. Diverses considérations me font regarder le glycol que j'ai obtenu, et qui fond à 118°, comme étant l'isomère trans.

IV. Le *transtétrahydronaphtylglycol* est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et difficilement soluble dans la benzine, l'éther ou la ligroïne. Par évaporation spontanée de sa solution alcoolique, il cristallise en grandes tables striées.

Son *diacétate* cristallise en très gros prismes fusibles à 59°. Le *dibenzoate* forme de beaux cristaux peu solubles dans l'alcool, fusibles à 127°. Le *diphényluréthane* se présente en petites aiguilles, fusibles à 175°.

D'une façon générale les dérivés du transtétrahydronaphtylglycol sont plus solubles que les dérivés correspondants du cis; la différence est surtout marquée dans le cas des diacétates.

V. Le troisième isomère, fondant à 140°, dont j'ai indiqué plus haut la formation et la séparation, se présente en aiguilles fines; il est peu soluble dans la benzine, la ligroïne, l'éther. Il est très soluble dans l'eau.

Éthérifié par l'anhydride acétique, en présence de pyridine, il fournit deux éthers diacétiques; l'un est fusible à 111° et se montre en tous points semblable à l'éther diacétique du cistétrahydronaphtylglycol; l'autre fond à 59° et est identique à l'éther diacétique du transtétrahydronaphtylglycol.

Ce troisième composé fournit donc par éthérification les éthers acétiques des glycols cis et trans; il ne saurait cependant être considéré comme un mélange de ces deux diols : il est moins soluble qu'eux, il fond à une température plus élevée; enfin des cristallisations répétées dans des dissolvants variés n'ont pu y effectuer aucune séparation. C'est bien un composé défini. L'expérience suivante démontre qu'il est une combinaison à molécules égales du cisglycol avec le transglycol.

Si l'on mélange une solution benzénique et froide contenant 0,5 pour 100 de cisglycol avec volume égal d'une solution semblable du transglycol, on obtient immédia-

tement un précipité volumineux formé d'aiguilles identiques au troisième composé fusible à 140°. La combinaison ainsi formée n'est pas séparable en ses composants par des cristallisations; on a vu plus haut qu'elle est séparée après éthérification.

Les glycols cis et trans sont inactifs sur la lumière polarisée, mais l'apparence du phénomène de combinaison rappelle la production d'un racémique aux dépens des isomères droit et gauche.

Dans tous les cas, l'union directe du cisglycol et du transglycol explique la formation de la combinaison fusible à 140° dans la préparation indiquée plus haut.

VI. Lors de cette préparation, les proportions des éthers acétiques du composé cis et du composé trans varient avec les circonstances de l'opération. Quand intervient un excès d'acétate d'argent, il se forme un excès d'acétate du glycol trans; on peut ensuite, après saponification, isoler le glycol trans de la combinaison cis et trans, produite par l'union de ses composants; en faisant réagir les mêmes réactifs en proportions théoriques, il n'y a pas d'excès d'acétate trans et les deux acétates cis et trans peuvent être séparés par cristallisation.

Ces observations permettent de croire que le dibromure de dihydronaphtaline est lui-même une combinaison des deux isomères cis et trans que prévoit la théorie. Dans cette hypothèse, la production exclusive de l'isomère cis lors de la saponification du dibromure de dihydronaphtaline par la potasse aqueuse nécessiterait une transposition moléculaire du composé trans en composé cis; on peut supposer que cette transposition se réalise par suite de formation de bromhydrine, puis d'oxyde d'éthylène correspondant, lequel fournit, par hydratation, le cis-glycol.

Les faits précédents donnent à penser que d'autres dérivés cis et trans doivent fournir des combinaisons analogues à celle des deux tétrahydronaphtylglycols cis et trans. Il m'a déjà été possible de le vérifier. Je dois à l'obligeance de M. Brunel d'avoir pu produire une combinaison semblable avec les deux orthocyclohexanediols : le cis-orthocyclohexanediol de Brunel, fusible à 104°, et le trans-orthocyclohexanediol de Markownikoff, fusible à 99°. Le mélange équimoléculaire de ces glycols ayant été dissous dans la benzine, la liqueur a été évaporée; le résidu, repris par l'éther de pétrole, a fourni un composé cristallisé, fusible à 73°, paraissant identique au composé obtenu par MM. Sabatier et Mailhe (¹) dans l'hydrogénation de la pyrocatéchine.

J'examine, au même point de vue, d'autres composés cis et trans. Des

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1195.

publications récentes ont signalé des isomères inattendus qui s'ajoutent aux isomères cis et trans; ces isoméries pourraient trouver leur explication dans l'existence de combinaisons analogues à celles décrites dans cette Note.

MINÉRALOGIE. — *Une nouvelle région à roches sodiques en Auvergne. Téphrites et Néphélinites dans « la Comté ».* Note de MM. **J. Giraud** et **A. Plumandon**, présentée par M. Michel Lévy.

Les roches sodiques n'étaient jusqu'ici connues qu'en deux points en Auvergne : 1° au Mont-Dore, où M. Michel Lévy avait mis en évidence, dans l'étoilement périphérique, la présence de roches à Haüyne-Sodalite (Banne d'Ordanche, Roc Blanc, col du puy de l'Ouire, Mareuge, Font-marcel); 2° au puy de Saint-Sandoux, où M. A. Lacroix, en 1893, a étudié des néphélinites et des téphrites à olivine.

En 1890, M. Michel Lévy, dans son étude sur le Mont-Dore, avait signalé, au nord-est de Sallèdes, un point où il avait constaté des téphrites à olivine.

Au cours de recherches en vue de la revision de la Carte géologique, nous avons reconnu que l'extension de ces téphrites était beaucoup plus considérable qu'on ne le supposait. Elle comprend, en effet, presque tout le massif volcanique, assez ancien, désigné sous le nom de *Comté*, situé sur la rive droite de l'Allier et s'étendant de Saint-Babel jusque vers Billom et de l'Allier jusqu'à Saint-Jean-des-Ollières et sans doute au delà. Les roches sodiques se retrouvent encore sur la rive gauche de l'Allier, notamment entre Plauzat et la Sauvetat, où trois dykes de téphrites traversent les marnes et calcaires du Stampien moyen, sur le flanc oriental du plateau de Corent où elles ont formé des pépérites et enfin vers Jussat. Il est probable que les études en cours élargiront encore l'aire des téphrites.

Toutes ces téphrites présentent un ensemble de caractères communs que nous pouvons signaler brièvement.

Ce sont des roches noires, très riches en métasilicates, qui, jusqu'ici, avaient été confondues avec les basaltes. Les éléments noirs dominent sous forme d'augite et de magnétite; l'olivine y est abondante; viennent enfin la néphéline ou des minéraux du groupe haüyne-sodalite et les plagioclases; le sphène n'est pas rare. Les phénocristaux sont surtout formés par l'augite violette, très dispersive, parfois bordée d'ægyrine comme au puy de Saint-Sandoux, l'olivine en très grandes plages, la magnétite et, plus rarement, l'ilménite. Les feldspaths en grands cristaux manquent totalement.

La noséane existe parfois; la néphéline, assez peu abondante en général, affecte

vis-à-vis des autres minéraux les relations signalées par M. Lacroix dans les néphélinites du puy de Saint-Sandoux.

Les microlites sont formés par l'augite qui existe abondamment soit en grains, soit en très petits cristaux allongés, et par des feldspaths assez variables suivant les types. Ils varient en effet avec les roches de l'oligoclase jusqu'au labrador; mais la plupart des téphrites renferment des microlites d'andésine. Dans certains types on observe des microlites de biotite.

Les essais chimiques ont révélé dans toutes ces roches la présence de notables quantités de soude provenant de la néphéline ou des minéraux du groupe haüyne-sodalite. M. A. Lacroix a bien voulu confirmer nos déterminations pour quelques roches que nous lui avions communiquées.

Il semble qu'il y ait là une série continue partant de roches sans feldspath qui sont des néphélinites franches, allant, par des téphrites andésitiques acides à olivine, jusqu'à des téphrites labradoriques basiques à olivine.

Le mamelon arrondi situé au nord de Benaud, sur la pente sud-ouest du puy de Montmol, est formé de néphélinite. Le massif du puy de Saint-Hippolyte et du Bois-Chaud, à l'est de Vic-le-Comte, comprend des téphrites andésitiques à olivine, à microlites acides; il en est de même pour les contreforts de ce massif s'étendant à l'Est et au Sud, jusque vers Manglieu et Saint-Babel. Le puy de Manglieu est couronné par une téphrite andésitique à olivine. Le massif de Cheix-Blanc paraît seul, dans cette région, de nature basaltique. A l'Est, vers Sallèdes, toutes les collines notées en basalte sont des téphrites acides, comme le puy de Cordeloup à l'est d'Isserteaux. La butte pépéritique (722, État-Major) à l'ouest de cette localité présente les téphrites les plus basiques de la région; leurs microlites feldspathiques sont du labrador.

Au Nord, les puys de Serpanoux, Cadebaud, Montmol, Saint-Romain, Saint-André, la Roche-Noire, sont également en téphrites andésitiques à olivine.

Dans cette même région les phonolites sont très développées et renferment parfois (Sallèdes) de l'haüyne en cristaux nombreux et volumineux. Le puy de Mercurol est de même *exclusivement* formé par une phonolite feldspathique sans aucun basalte à sa partie supérieure. Ces phonolites du puy de Mercurol ont même formé, par leur intrusion dans les marnes stampiennes, des pépérites comparables à celles de la Limagne. Nous devons, à ce propos, faire remarquer que cette région des téphrites est particulièrement riche en pépérites; aussi l'absence de feldspath dans ces pépérites, déjà signalée par M. Lacroix en 1900, s'explique-t-elle facilement.

Quant à l'âge exact de ces téphrites à olivine, nous possédons peu de rensei-

gnements précis; mais il est certain qu'elles ont fait éruption à des époques très différentes et que les téphrites de la Roche-Noire, par exemple, sont beaucoup plus récentes que celles du puy de Saint-Romain.

Ces études seront continuées par M. Plumandon, qui déterminera l'extension exacte de ces roches sodiques, leur rôle géologique, leur âge, leur composition chimique. Des analyses seront publiées prochainement.

MINÉRALOGIE. — *Sur la composition de la bauxite.* Note de M. **Arsandaux**, présentée par M. A. Lacroix.

Dans le but d'étudier les argiles intertropicales (latérites), et de les comparer aux produits similaires des régions tempérées, aux kaolins et aux bauxites, en particulier, je me suis proposé, au préalable, de préciser la nature chimique des dernières de ces roches, dont la composition est encore sujette à discussion.

On sait que la bauxite est essentiellement constituée d'alumine hydratée, associée dans les proportions les plus variées à de l'oxyde de fer, ainsi qu'à de l'oxyde de titane et à de la silice, principalement.

L'état sous lequel se trouvent ces divers corps est à peu près impossible à déterminer par un examen optique ou par une analyse globale de la bauxite, car ils constituent des mélanges de matières toutes isotropes, en général, que leur état d'extrême division rendent en outre inséparables mécaniquement. Toutefois, l'état d'hydratation de l'alumine a pu être déterminé dans quelques minerais particulièrement pauvres en Fe^2O^3, TiO^2 et SiO^2; dans certains cas, il correspond à Al^2O^3, H^2O, dans certains autres, à $Al^2O^3, 3H^2O$.

Dans un assez grand nombre de bauxites françaises pauvres en SiO^2 et TiO^2, j'ai pu mettre en évidence que l'état d'hydratation de l'alumine est à peu près fixe, indépendant, par suite, des proportions d'oxyde de fer renfermées dans ces minerais.

Ce résultat a été obtenu en scindant l'analyse des bauxites en deux parties concernant : l'une, la portion de celles-ci mise en dissolution par l'action de l'acide chlorhydrique concentré (au bain-marie, pendant 1 heure); l'autre, les insolubles provenant de cette dernière opération, qui sont totalement attaquées par l'acide sulfurique. Dans ces conditions, on observe, en effet, que la liqueur chlorhydrique renferme la totalité du fer des minerais, une quantité d'alumine le plus souvent négligeable, parfois aussi des traces d'oxyde de titane et de silice; la partie insoluble, par contre, renferme la

presque totalité de l'alumine, et, en pratique, tout l'oxyde de titane et toute la silice; aussi peut-on, par la détermination de l'eau de combinaison de l'insoluble, fixer avec une certaine exactitude le degré d'hydratation de l'alumine constituant la majeure partie de sa masse, et, par calcul, préjuger de la proportion d'eau unie à l'oxyde de fer.

Voici les résultats d'analyses effectuées en collaboration avec M. Blot, sur des bauxites constituées toutes de matières isotropes, en employant une méthode en accord avec les observations présentées ci-dessus :

	Perte au feu vers			A.	B. Inattaqué par HCl.					C.	D. Attaqué par HCl.		
	250°.	600°.	950°.		H^2O (1).	Al^2O^3.	TiO^2.	SiO^2.	Total.		Fe^2O^3.	Al^2O^3.	H^2O (2).
1...	0,5	8,9	10,6	55,8	15,5	79,7	2,8	1,6	99,6	44,2	38,7	1,7	2,9
2...	0,3	12,5	14,5	92,6	15,5	81,1	2,9	1,0	100,5	7,4	2,5	3,0	1,6
3...	0,5	11.8	12,4	76,9	15,9	80,1	2,1	2,6	100,7	23,1	20,9	1,5	0,5
4...	0,7	13,2	15,5	94,2	15,7	80,3	2,7	1,8	100,5	5,8	2,5	1,6	1,2
5...			15,0	97,7	15,4	81,4	2,8	0,3	100,0	2,3	0,5	1,7	0,1
6...	0,3	11,8	14,8	97,4	15,0	80,7	2,1	0,4	98,2	2,6	0,3	2,1	0,2
7...	0,4	9,8	12,4	78,2	15,5	81,5	1,2	1,1	99,3	21,8	19,3	2,1	0,3
8...	0,6	7,6	10,2	58,5	15,1	78,3	2,9	3,2	99,5	41,5	38,9	0,8	1,6
9...	0,9	9,7	12,4	69,4	14,7	76,6	5,1	2,8	99,2	30,6	25,5	1,6	2,8
10...	0,9	10,3	10,9	69,5	15,4	80,0	4,0	1,1	100,5	30,5	26,2	3,3	0,6
11...	0,4	12,5	14,3	93,8	15,1	81,0	3,8	0,9	100,8	6,2	4,8	1,0	0,3
12...	0,6	12,3	13,9	89,3	14,8	81,4	4,1	0,9	101,2	10,7	9,1	1,0	0,7
13...	0,8	9,8	10,4	67,6	14,8	78,0	4,7	1,7	99,2	32,4	30,1	1,3	0,7
14...	0,8	11,1	14,8	92,5	14,5	76,5	3,9	3,8	98,7	7,5	1,6	4,3	1,5
15...	6,7	15,6	20,7	65,6	24,2	70,0	2,4	3,5	100,1	34,4	12,2	15,3	5,9

Les résultats consignés dans les colonnes B sont pour 100 de matière inattaquée; tous les autres, pour 100 de minerai brut; ceux de C sont calculés par différence avec 100 des chiffres de A.

Remarque. — Il n'a pas été tenu compte dans ces analyses, de quantités toujours fort petites de CaO et MgO se trouvant souvent dans la partie attaquée et souvent aussi dans celle inattaquée par HCl.

1, 2, 8, 9, 10, 11, Loupian (Hérault), coll. de M. M. Brongniart; 3, 4, 12, 13, Gardanne (Bouches-du-Rhône), coll. de M. C. Combes; 14,

---

(1) Par perte au feu.

(2) Moyenne des teneurs calculées : 1° par différence entre les chiffres de C et $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ correspondants; 2° par combinaison de la perte au feu vers 950° et de celle de l'inattaqué correspondant.

La Brasque (Var), coll. de M. L. Jecker; 5, 6, 7, Thovonet (Var); 15, les Baux (Bouches-du-Rhône), coll. du Muséum d'Histoire naturelle.

1 et 2, 8 et 9, 13 et 14, parties respectivement rouges et blanches d'échantillons bigarrés.

5, fragment de sphérolite à structure radiée; 15, bauxite pisolitique dont chaque grain comporte un centre alumineux blanc et une périphérie ferrugineuse (ciment ferrugineux).

L'interprétation de ces résultats conduit aux conclusions suivantes s'appliquant à tous les échantillons analysés, sauf un (15) :

a. *L'alumine* existe dans ces bauxites dans un état d'hydratation voisin de celui de l'hydrate défini Al^2O^3, H^2O (Al^2O^3 : 85; H^2O : 15 pour 100 (voir col. B, H^2O). Cet état est donc indépendant de la teneur en fer de ces minerais, même dans les parties différentiées d'un même échantillon (voir 1 et 2, 8 et 9, 13 et 14).

b. *L'oxyde de fer* est voisin de l'état anhydre (voir col. D, H^2O). Cette conclusion est corroborée : 1° par la faible valeur des pertes au feu vers 250° [1]; 2° par ce fait que nos bauxites sont rouges, rouge brun, rouge violacé, et ne présentent pas de tons ocreux.

c. *L'oxyde de titane,* généralement en trop faible proportion pour qu'on puisse préjuger quantitativement de son état, existe probablement sous la forme d'acide métatitanique; en effet, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout aisément dans l'acide sulfurique, et, d'autre part, la teneur en eau de l'acide métatitanique (18,4 pour 100) n'est pas incompatible avec celle de nos résidus d'attaque par HCl.

d. *La silice,* que seule l'attaque par l'acide sulfurique permet d'individualiser et qu'une ébullition prolongée de nos minerais avec une solution de Co^3Na^2 à 20 pour 100 ne dissout qu'en proportion insignifiante, entre sans doute dans une combinaison alumineuse hydratée, amorphe; dans une prochaine Communication, je montrerai que cette combinaison correspond assez souvent, avec quelque vraisemblance, à un silicate $Si^2O^9Al^2H^4$ (H^2O : 14 pour 100), et que sa présence en quantité importante dans les bauxites fait passer ces minerais aux roches argileuses proprement dites.

Il est curieux de constater que l'alumine des bauxites, bien qu'amorphe, présente la même composition définie que le *diaspore* et se trouve en association avec de l'oxyde de fer anhydre ou presque.

Les argiles intertropicales sont souvent riches en hydrate $Al^2O^3, 3H^2O$ dont se rapproche sans doute l'alumine de notre échantillon 15; souvent aussi, elles sont constituées en majeure partie de silicates hydratés, alumineux et alcalins, ainsi que je me propose de l'établir dans un travail ultérieur; toutefois je n'en connais pas dont la composition soit nettement assimilable à celle des bauxites faisant l'objet de cette Note.

---

[1] L'hydrate de fer précipité perd, en effet, environ 95 pour 100 de son eau d'hydratation par un séjour de quelques heures à cette même température.

BOTANIQUE. — *Sur quelques variations du* Monophyllæa Horsfieldii *R. Br.* Note de M. Chifflot, présentée par M. Guignard.

Depuis peu d'années, quelques rares jardins botaniques européens possèdent, dans leurs cultures, cette plante curieuse appartenant à la famille des Gesnéracées et à la tribu importante des Cyrtandrées. C'est d'ailleurs, à notre connaissance, la seule bien connue des six espèces qui constituent le genre *Monophyllæa*.

Décrite pour la première fois par R. Brown (1), puis par Clarke (2), Baillon (3), Karl Fritsch (4), cette plante, originaire de la presqu'île malaise, est cultivée en Europe, en serre chaude humide.

Le caractère principal de son appareil végétatif (lequel est d'ailleurs commun à plusieurs autres genres de la même tribu) consiste en *une* large feuille réfléchie et cordiforme de $0^m,35$ à $0^m,50$ de diamètre, sur une longueur presque semblable, un peu coriace, verte supérieurement et glabre, grisâtre et pubescente en dessous.

Cette feuille unique est portée par une tige d'environ $0^m,10$ de hauteur, de teinte légèrement cendrée. Les pédoncules des inflorescences qui naissent en touffe dense, à l'insertion de la feuille sur la tige, sont inégaux et ne dépassent pas $0^m,10$ de hauteur. Ils portent un grand nombre de fleurs petites, supportées par des pédicelles de 5^{mm} à 15^{mm}. Ces inflorescences sont disposées en cymes scorpioïdes.

Les pédoncules de l'inflorescence et les pédicelles floraux, simples ou géminés, possèdent à leurs aisselles des bractées ou des bractéoles linéaires, *le plus souvent* rapidement caduques.

L'unique feuille du *Monophyllæa Horsfieldii* R. Br. est, pour quelques rares botanistes, un cotylédon permanent; pour d'autres, comme Karl Fritsch (*loc. cit.*, p. 160), sa nature cotylédonaire paraît être douteuse. Il n'y a plus de doute chez certains *Streptocarpus* à feuille unique que Crooker (5), Hielscher (6) et, plus récemment, Fritsch (7) ont étudiés et qu'ils consi-

(1) *Ann. des Sc. nat.*, 2e série, t. XIII, p. 168.

(2) *Monographiæ Phanerogamarum*, t. VII : *Cyrtandreæ*, p. 182.

(3) *Histoire des Plantes*, t. X, p. 103-104 et p. 183.

(4) *Pflanzenfamilien*, Theil IV, Abth. 3, p. 160.

(5) In *Journ. of Linn. Soc.*, t. V, p. 65.

(6) In Colus, *Beitr. zur Biol. d. Pflanz.*, t. III, p. 1-24; t. I-III.

(7) *Ueber die Entwickelung der Gesneraceen* (*Ber. d. deut. Bot. Gesellsch.*, octobre 1894, p. 96-102).

dèrent avec raison comme un cotylédon permanent. Il ne semble pas que ces auteurs aient suivi la germination et le développement du *Monophyllæa Horsfieldii* R. Br. Résumons-la rapidement.

La germination des graines du *Monophyllæa Horsfieldii* R. Br. s'effectue au bout de 15 à 20 jours. La jeune plantule montre deux petits cotylédons d'abord *parfaitement égaux,* supportés par un *axe hypocotylé* de 1^{mm} à 2^{mm}. Mais, tandis que *l'un des deux* cotylédons reste stationnaire, mais aussi *permanent* que l'autre, ce dernier prend un accroissement rapide en même temps que l'axe hypocotylé s'allonge. Au bout de 1 mois, l'un des cotylédons déjà réfléchi, de près de 2^{cm} de longueur sur autant de largeur, est porté par l'axe hypocotylé de près de 3^{cm} de hauteur. L'accroissement de la plantule se continue avec ces caractères. Mais, quel que soit l'âge de la plante, le *petit cotylédon persiste sous forme d'une petite languette de 2^{mm} environ.*

Nous avons essayé de provoquer le développement de ce deuxième cotylédon, par ablation du plus grand, en partie ou en totalité. Il nous est arrivé, mais très rarement, de voir ce petit cotylédon se développer. Nous en examinerons la raison ultérieurement. A côté de cette particularité, le *Monophyllæa Horsfieldii* R. Br. a éprouvé, depuis que nous le cultivons dans les serres chaudes au Parc de la Tête-d'Or, quelques variations d'autant plus intéressantes qu'elles ont été continues.

Elles consistent surtout dans le *grand développement que prend le deuxième cotylédon* qui peut atteindre les dimensions du premier, c'est-à-dire, dans les exemplaires que nous avons observés, 40^{cm} de largeur sur 35^{cm} de longueur. Mais, dans la majorité des cas, les dimensions du deuxième cotylédon sont beaucoup plus faibles et ne dépassent pas 15^{cm} de long sur 6^{cm} de large.

Le développement de ce deuxième cotylédon est constant dans *une grande partie* des exemplaires que nous conservons dans nos collections.

La mutation de cette espèce est donc bien établie. De plus, dans quelques plantes, les bractées de quelques inflorescences prennent également un grand développement; de linéaires qu'elles sont, elles deviennent foliacées et dressées, au-dessus des deux feuilles cotylédonaires inégales.

Ainsi donc, nous nous rapprochons de l'appareil végétatif de certains *Streptocarpus* et en particulier de celui des *Streptocarpus polyanthus* Hook., *St. Rexii* Ldl.

La présence de ces variations constantes chez le *Monophyllæa Horsfieldii* R. Br. nous semble devoir faire rejeter ce nom de genre et il nous paraît préférable de le remplacer par celui de HORSFIELDIA, qui ne préjuge en rien de la présence d'une ou de deux feuilles cotylédonaires, et nous proposerons pour cette plante annuelle le nom de *Horsfieldia javanica* qui rappellera ses origines.

Il nous reste à étudier le développement anatomique complet de cette plante curieuse, ce que nous ferons prochainement.

En résumé : 1° Le *Monophyllœa Horsfieldii* R. Br. possède *une ou deux feuilles qui sont des feuilles cotylédonaires*.

2° La *tige* qui supporte cette ou ces deux feuilles est *un axe hypocotylé*.

3° La constance dans la présence de ces feuilles cotylédonaires montre *que cette plante est en voie de mutation*, laquelle *s'est opérée sans traumatisme violent ni parasitaire*. Cette mutation provient vraisemblablement de la *culture intensive à laquelle ces plantes sont soumises, en serre chaude humide*.

4° Il nous paraît *nécessaire* de créer, pour ce *genre et cette espèce*, les noms de *Horsfieldia javanica* (nov. gen.) qui ne présument en rien de la présence d'une ou de deux feuilles cotylédonaires pour le genre et qui, pour le nom d'espèce, indiquera nettement son origine.

BOTANIQUE. — *Sur la reproduction sexuelle de l'*Endomyces Magnusii *Ludwig*. Note de M. **A. Guilliermond**, présentée par M. G. Bonnier.

L'*Endomyces Magnusii*, qui a été découvert en 1889 par Ludwig végétant sur la sécrétion d'un hêtre, présente un peu l'aspect de l'*E. decipiens* et donne de nombreuses oïdies par désarticulation des rameaux du mycélium; mais il offre surtout un grand intérêt, parce que ses asques paraissent résulter d'un phénomène sexuel. Les asques, en effet, communiquent souvent, au moyen d'une anastomose, avec un article voisin, et Ludwig pense qu'ils subissent une fécondation. Brefeld, qui a repris plus tard l'étude de l'*E. Magnusii*, a confirmé l'existence de ces anastomoses, mais refuse d'y voir un processus sexuel. Récemment Dangeard a observé ce champignon au point de vue cytologique; il y a montré que les articles du mycélium sont généralement plurinucléés; toutefois les articles des extrémités des rameaux, plus minces que les troncs principaux, offrent parfois une structure uninucléée. Malgré tous ses efforts, Dangeard n'a pu réussir à obtenir des asques dans ses cultures.

Il serait très important de connaître le mode cytologique de formation des asques et de savoir si l'anastomose observée a vraiment une signification sexuelle. Malheureusement, il est extrêmement difficile d'obtenir des asques. Nous avons eu cependant la chance de rencontrer d'abondantes productions d'asques dans des cultures sur tranches de carotte, ce qui nous a permis d'entreprendre cette étude.

Ensemencé sur carotte dans un tube Roux, l'*E. Magnusii* se développe rapidement

et envahit en peu de temps tout le substratum. Le mycélium forme une grande quantités d'oïdies : au bout d'une quinzaine de jours, il est à peu près complètement désarticulé, et l'on n'observe plus dans la culture que des lambeaux de filaments et un nombre considérable d'oïdies dont la plupart se transforment en kystes. D'ordinaire, on remarque au niveau de l'étranglement du tube Roux, une sorte de bourrelet formé d'un mycélium très dense. C'est dans cette région que nous avons observé une active production d'asques, mais seulement dans environ 3 pour 100 de nos cultures. Lorsque le mycélium se prépare à former des asques, il offre des caractères très particuliers; il est formé d'hyphes allongés, très minces, à articles courts, pourvus toujours d'un petit nombre de noyaux, un à trois, généralement un seul. Les rameaux partant des troncs principaux se terminent soit par une cellule à contenu très dense, aux dépens de laquelle se constituera un oogone, soit par un article très mince, très contourné, à contenu hyalin, qui fournira une anthéridie.

La cellule mère de l'oogone apparaît assez allongée, renflée dans son tiers supérieur et remplie d'un cytoplasme très dense, avec deux ou trois noyaux. Au moment où va se produire la conjugaison, la partie renflée de cette cellule se recourbe en crosse, comme pour essayer de rejoindre un filament anthéridial voisin.

A ce stade, la partie recourbée ne renferme qu'un seul noyau, situé à la pointe de la cellule; le reste de celle-ci est occupé par de grosses vacuoles limitées par quelques brides cytoplasmiques et renferme un ou deux noyaux logés dans le tiers inférieur.

La branche anthéridiale est surmontée d'une cellule ordinairement très allongée, un peu enroulée en hélice et formée d'un cytoplasme très pauvre et très vacuolisé avec deux ou trois noyaux régulièrement espacés : c'est la cellule mère de l'anthéridie.

Dans un assez grand nombre de cas, l'oogone se transforme directement en asque, sans le concours d'aucune conjugaison; en ce cas, la cellule mère de l'oogone se divise simplement par une cloison transversale qui sépare du reste la portion très riche en cytoplasme de l'extrémité supérieure. Il se forme de la sorte deux cellules : l'oogone, qui ne renferme qu'un seul noyau, et le pédicelle, constitué par la partie inférieure de la cellule mère de l'oogone et contenant un ou deux noyaux. L'oogone une fois délimitée grossit et se transforme en asque.

Mais, le plus souvent, la cellule mère de l'oogone rencontre une branche anthéridiale avec laquelle elle entre en communication. La fusion s'effectue toujours de très bonne heure et généralement avant la différenciation de l'oogone et de l'anthéridie. La pointe de la cellule mère de l'anthéridie s'applique contre l'extrémité de la cellule mère de l'oogone; elle forme autour de cette dernière une sorte de renflement en ventouse dans lequel se concentre le cytoplasme et pénètre l'un des noyaux; puis le renflement se sépare du reste de la branche anthéridiale par une cloison transversale, délimitant ainsi une cellule très courte à cytoplasme dense et à un seul noyau, qui représente l'anthéridie. Dans la suite, la cloison qui sépare l'anthéridie de l'oogone ne tarde pas à se résorber, les deux masses protoplasmiques n'en font plus qu'une, et les deux noyaux, le noyau mâle et le noyau femelle, se rapprochent l'un de l'autre. La partie occupée par la cloison qui séparait les deux gamètes reste parfois visible pendant quelque temps grâce à un léger étranglement médian qui ne tarde pas à disparaître. Ce n'est généralement que lorsque l'anthéridie et la cellule mère de l'oogone ont accompli leur anastomose que l'oogone se sépare du pédicelle par une cloison trans-

versale. L'œuf ainsi formé et délimité contient deux noyaux, le noyau mâle et le noyau femelle, qui bientôt se confondent en un seul.

La fusion nucléaire opérée, l'œuf subit une augmentation de volume considérable; son noyau émigre au milieu de la cellule, dans une sorte de pont cytoplasmique très dense, destiné à la formation des spores, tandis que les deux pôles se creusent de vacuoles qui sécrètent des corpuscules métachromatiques. A ce moment, le noyau est très gros et montre nettement sa structure (nucléoplasme incolore limité par une membrane colorée, gros nucléole et quelques brides chromatiques). A un stade plus avancé, il subit ses deux divisions successives.

Le processus de ces divisions est difficile à suivre; cependant certaines figures semblent indiquer qu'il se rattache à la caryokinèse. Les deux divisions étant terminées, le cytoplasme se concentre autour de chacun des noyaux-fils et constitue bientôt quatre spores; celles-ci se revêtent d'une membrane cellulosique et sont entourées de fins corpuscules métachromatiques et de gros globules de graisse qui servent à leur nutrition. La spore adulte offre une forme un peu rectangulaire; elle renferme un unique noyau placé au milieu dans un cytoplasme très dense; les deux pôles sont occupés chacun par une grosse vacuole pourvue de quelques fins corpuscules métachromatiques. La membrane de ces spores est très épaisse. A sa maturité, l'asque finit par se déchirer à son extrémité supérieure, et les spores sont expulsées à l'extérieur.

Il résulte donc de mes observations que l'*Endomyces Magnusii* offre, avant la formation des asques, une véritable conjugaison hétérogamique : les deux gamètes sont de forme et de taille très différentes et jouent un rôle différent dans la fécondation.

PHYSIOLOGIE. — *Le dosage précis, par gazométrie, de l'urée et de l'ammoniaque urinaires*. Note de M. **Florence**, présentée par M. Bouchard.

On divise, à l'heure actuelle, les méthodes de dosage de l'urée en deux catégories : d'une part, les méthodes gazométriques de technique facile et rapide, donnant malheureusement de médiocres résultats; d'autre part, les procédés précis nécessitant des manipulations longues, délicates, et uniquement applicables, par suite, aux seules recherches scientifiques. La pratique journalière qui pourrait retirer de la connaissance de l'urée urinaire, de précieux renseignements, en est réduite à se contenter des procédés gazométriques à l'hypobromite de soude.

Le besoin se faisait donc sentir d'un procédé de dosage pratique autant que précis. Aussi me suis-je préoccupé, depuis quelque temps déjà, de combiner les deux méthodes, en empruntant à chacune d'elles ce qu'elle a de précieux; en éliminant surtout les nombreuses causes d'erreur inhérentes au dosage par l'hypobromite de soude, tel qu'on le pratique le plus couramment à l'aide de l'uréomètre d'Esbach.

On sait en effet que ce réactif, s'il ne dégage pas tout l'azote de l'urée, dégage, par contre, tout ou partie de l'azote de la plupart des corps azotés urinaires : sels ammoniacaux, acide urique, créatinine.

La première des causes d'erreurs peut être, à mon avis, facilement corrigée.

Hüfner avait déjà indiqué que l'hypobromite de soude ne décomposait que 92 pour 100 de l'urée mise en réaction. En effectuant de mon côté (à l'aide de l'uréomètre Moreigne, et du réactif de cet auteur) un grand nombre de recherches, j'ai pu me rendre compte que la quantité d'urée détruite est, en réalité, un peu plus considérable. Les chiffres suivants, fournis par des échantillons d'urée de provenances diverses, permettent de le constater :

	Azote dégagé par 1g d'urée		Pour 100 d'urée décomposée rapporté	
Échantillons.	après traitement suivant procédé Kjeldahl.	par traitement direct.	à la teneur réelle en Az.	à la teneur théorique en Az.
N° 1. Urée P.	0,450 (Az th. 0,466)	0,430	4,5	8
N° 2. Barbamid I (K).	0,448	0,429	4,5	8
N° 3. Urée B.	0,394	0,375	4,5	»

Ces chiffres indiquent : 1° que lorsqu'on a soin de doser au préalable l'azote des échantillons sur lesquels on opère (en transformant par la méthode de Kjeldahl l'urée en sulfate d'ammoniaque), la proportion d'urée décomposée rapportée à cet azote est de 4,5 pour 100; 2° que cette proportion est de 8 pour 100 (chiffre d'Hüfner) si l'on considère la teneur théorique en azote, les échantillons étant supposés purs. C'est ce chiffre que m'ont fourni les deux premiers échantillons relativement purs.

J'ai donc retenu le rapport de 4,5 pour 100 et il m'a suffi de majorer de ce chiffre les résultats fournis par l'uréomètre pour avoir la quantité réelle d'azote contenue dans la prise d'essai.

Restent les causes d'erreur dues aux autres corps azotés urinaires. Ici, il faut distinguer : 1° les corps n'abandonnant pas tout leur azote en présence de l'hypobromite de soude (acide urique, créatinine); 2° les corps totalement décomposés (sels ammoniacaux).

On se débarrasse des premiers en déféquant les urines. M. Ronchèse a attiré l'attention, à ce point de vue, sur la valeur du sous-acétate de plomb. Je me suis depuis longtemps rendu compte, pour ma part, que ce sel, en solution officinale et en quantité convenable, précipite la presque totalité de l'acide urique et de la créatinine.

La défécation fournit donc l'azote de l'urée et l'azote des sels ammoniacaux : on a proposé de doser ceux-ci à part et de retrancher le résultat obtenu de celui que donne la même urine simplement traitée par le sous-acétate de plomb.

C'est, il faut bien le reconnaître, un moyen extrême, car il revient à soustraire un volume liquide mesuré par titrimétrie d'un volume gazeux obtenu par gazométrie. En outre, ces manipulations exigent un temps assez long et nécessitent des solutions titrées facilement altérables.

Il fallait donc trouver le moyen d'éliminer les sels ammoniacaux par un procédé plus simple et surtout plus rapide. J'ai pu y parvenir très exactement, et c'est ce qui constitue la partie vraiment originale de mon travail.

J'ai constaté en effet que le sous-acétate de plomb en excès, provenant de la défécation des urines, déplace en totalité les sels ammoniacaux au bain-marie bouillant et au bout de 70 minutes. Fait extrêmement important : ce déplacement ne s'accompagne pas, pendant ce laps de temps (comme cela se produit régulièrement avec les bases alcalines et alcalino-terreuses) de destruction d'urée. Pour plus d'exactitude, je dois ajouter que le déplacement des sels ammonicaux est complet dès la soixantième minute, et que la décomposition de l'urée ne commence guère que vers la quatre-vingtième minute.

La technique, très simple, est la suivante : 10^{cm^3} d'urine sont additionnés de 5^{cm^3} de Pb liquide officinal. On laisse reposer 20 à 30 minutes, on filtre et on lave soigneusement le filtre. Filtrat et eaux de lavage, aussi limpides que possible, sont portés dans une capsule de porcelaine au bain-marie bouillant, pendant 70 minutes environ.

Au bout de ce temps, on laisse refroidir et, dans une fiole jaugée, on complète le volume à 100^{cm^3}. On introduit 19^{cm^3} de ce mélange dans l'uréomètre, on ajoute 10^{cm^3} à 12^{cm^3} de réactif hypobromique formule Moreigne et l'on agite énergiquement l'appareil, jusqu'à ce que le volume gazeux dégagé reste invariable. Le nombre de centimètres cubes de gaz lu sur l'échelle gazométrique, multiplié (toutes corrections, une fois faites, de température et de pression) par le poids de 1^{cm^3} d'azote, donnera la quantité d'azote uréique dégagée par 1^{cm^3} d'urine. En ajoutant à ce chiffre la correction du 4,5 pour 100, on aura la quantité réelle d'azote coutenue dans la prise d'essai.

Quelques chiffres, pris au hasard, parmi les nombreux dosages que j'ai effectués permettront d'apprécier la valeur de ce procédé, comparé aux techniques les plus précises.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Procédé gazométrique modifié (litre d'urée)	Az = $3^g,472$	$3^g,416$	$6^g,439$	$7^g,318$	$5^g,96$
Procédé Mœrner	3,309	3,153	6,395	6,954	»
Procédé Mœrner-Joquist modifié par Braunstein	»	»	»	»	5,96

On le voit, les chiffres fournis par mon procédé, tout en s'écartant fort peu de ceux qu'on obtient avec les procédés de précision, donnent toujours, comparés à ces derniers, des résultats un peu forts. Ceci ne saurait étonner : qu'il me suffise de rappeler en effet que M. Sallerin, s'appuyant sur de longues et minutieuses recherches, a démontré que les méthodes reposant sur le déplacement des sels ammoniacaux par la magnésie (Mœrner et Mœrner-Braunstein) donnent des chiffres trop faibles, par suite de la décomposition, pendant cette opération, d'une partie de l'urée : cette décomposition peut aller jusqu'à 36^{cm^3} par litre d'urine. En reprenant les expériences de M. Sallerin, j'ai pu me convaincre que ce chiffre n'était qu'un minimum très fréquemment dépassé pour peu que se prolongeât le contact de la magnésie.

J'ai donc complété mes recherches en utilisant des solutions titrées d'urée introduites dans des urines à teneur en urée préformée déjà connue par un dosage préalable effectué selon ma technique.

Voici les résultats :

		I.	II.
Premier dosage : urée de l'urine.	Az =	7g,60	4g,22
Deuxième dosage : solution d'urée correspondant à 3g,20 d'Az....		3,17 (sol = 3,20)	3,18
Troisième dosage : opéré sur les deux solutions ci-dessus réunies et devant donner Az = 10g,80..		10,85	7,46 au lieu de 7,42

Le procédé gazométrique, modifié comme je viens de l'indiquer, est, on le voit, d'une technique facile et d'une précision indiscutable : il n'exige à la rigueur d'autre instrument qu'un tube de verre gradué remplaçant les divers uréomètres, et 2 heures au plus suffisent pour effectuer les diverses manipulations.

J'ai à peine besoin d'ajouter qu'un dosage gazométrique effectué sur un échantillon d'urine simplement déféqué donnera par différence avec le chiffre d'urée trouvé la teneur en ammoniaque dudit échantillon.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles analogies entre les oxydases naturelles et artificielles*. Note de M. **J. Wolff**, présentée par M. L. Maquenne.

L'étude que j'ai publiée antérieurement sur les conditions d'oxydation de diverses matières colorantes par la macération de Russule m'a montré que ce phénomène se rapproche singulièrement des oxydations provoquées par

le ferrocyanure de fer colloïdal [1]. Dans les deux cas, l'oxydation exige la présence des mêmes sels facilement hydrolysables, ayant un caractère faiblement alcalin et déjà capables d'oxyder par eux-mêmes, d'une manière plus ou moins active.

Les plus remarquables parmi ces sels sont les biphosphates alcalins, les citrates tribasiques alcalins et l'acétate manganeux, avec lesquels il est facile de démontrer que leur action n'est pas seulement de maintenir une certaine alcalinité dans le milieu actif, mais qu'ils jouent en même temps le rôle de véritables co-enzymes, en activant l'oxydase naturelle ou artificielle.

Les expériences suivantes ont été faites dans des cloches à gaz de 100^{cm^3}, disposées horizontalement. Le volume total du liquide était de 20^{cm^3}; il tenait en dissolution 1^g d'hydroquinone pour la série A et autant de pyrocatéchine pour la série B. Les solutions salines ajoutées renfermaient des doses équimoléculaires des divers sels, correspondant à $2^g,8$ de phosphate disodique cristallisé pour 100 d'eau; enfin, des cloches témoins permettaient de faire les corrections nécessaires. Le Tableau suivant donne le volume d'oxygène absorbé après 20 heures de contact.

Le fer a toujours été employé à l'état de ferrocyanure.

Série A.

	cm³		cm³		cm³
$0^{mg},02$ Fe......	0	$0^{mg},02$ Fe........	0	$0^{mg},02$ Fe..........	0
1^{cm^3} PO^4Na^2H..	3	1^{cm^3} $C^6H^5O^7Na^3$...	3	1^{cm^3} $Mn(C^2H^3O^2)^2$..	3,5
Fe + PO^4Na^2H.	5	Fe + $C^6H^5O^7Na^3$..	5,75	Fe + $Mn(C^2H^3O^2)^2$.	6
$0^{mg},02$ Fe......	0	$0^{mg},02$ Fe........	0	$0^{mg},02$ Fe..........	0
2^{cm^3} PO^4Na^2H..	4	2^{cm^3} $C^6H^5O^7Na^3$...	4	$Mn(C^2H^3O^2)^2$......	5,5
Fe + PO^4Na^2H.	6	Fe + $C^6H^5O^7Na^3$..	7	Fe + $Mn(C^2H^3O^2)^2$.	8

Série B.

$0^{mg},05$ Fe......	0,25	$0^{mg},05$ Fe........	0,25	$0^{mg},02$ Fe..........	0,25
4^{cm^3} PO^4Na^2H..	5	4^{cm^3} $C^6H^5O^7Na^3$...	4	$Mn(C^2H^3O^2)^2$......	4
Fe + PO^4Na^2H.	8	Fe + $C^6H^5O^7Na^3$..	7,5	Fe + $Mn(C^2H^3O^2)^2$.	7,5

On voit qu'une quantité de fer mille fois moindre que le poids du sel employé double presque l'absorption d'oxygène et que même le manganèse est capable d'activer le ferrocyanure de fer. Ce colloïde peut donc jouer le

---

[1] J. WOLFF, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 500. Il est nécessaire de signaler ici l'erreur commise par quelques auteurs, tendant à assimiler aux oxydases les composés communs du fer, oxyde, chlorures, sulfates ou acétates. La coloration qu'on observe alors avec le gaïac ne signifie rien, ainsi que je m'en suis assuré, au point de vue du mécanisme de la fixation de l'oxygène atmosphérique.

même rôle que la laccase extraite de la luzerne par M. Gabriel Bertrand [1]. J'ajouterai que le phosphate disodique seul ne donne pas de cristaux de quinhydrone, tandis que, en présence de fer, le même sel en produit abondamment, au moins à la température ordinaire, car au-dessus de 30° il ne se dépose plus rien.

On se rendra mieux compte encore des analogies signalées plus haut si l'on rapproche des expériences précédentes une autre série d'essais dans lesquels j'ai choisi l'orcine comme matière oxydable, à cause de sa sensibilité particulière à l'influence activante du milieu alcalin.

Le volume total du liquide, renfermant 1^{cm^3} de macération de champignons pour $0^g,7$ d'orcine, était ici de 25^{cm^3}; les absorptions d'oxygène indiquées dans le Tableau suivant ont été mesurées comme ci-dessus après 20 heures :

	cm³	
Macération normale	6,2	(col. orangée)
» neutralisée à l'hélianthine [2] par SO^4H^2	3,2	(incolore)
» neutralisée à la phtaléine par NaOH	8,5	(orangé foncé)
» additionnée de 1^{cm^3} $C^6H^5O^7Na^3$	9,1	(col. intense)
» » de 1^{cm^3} PO^4Na^2H	11,1	»

Des témoins sans macération n'ont pas montré d'absorption sensible d'oxygène.

Enfin j'ai examiné d'une façon spéciale le mécanisme de l'activation par les phosphates de l'oxydation laccasique de la cochenille, du sulfoconjugué de l'alizarine et de l'orcine : dans les deux premiers cas la décoloration des liqueurs permet de suivre très facilement les différentes phases du phénomène. Ces essais nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° Des traces de phosphates bibasiques activent considérablement l'oxydation, alors que de faibles doses d'alcalis la retardent.

2° Les phosphates acides sont indifférents et ne gênent en rien l'action activante des phosphates bibasiques, ceux-ci agissant en présence des premiers comme s'ils étaient seuls.

3° La transformation des sels neutres contenus dans le mélange en sels acides (neutres à l'hélianthine) paralyse l'oxydation, sauf pourtant dans le cas du gaïacol, qui est insensible à cette influence.

4° Le mélange modifié comme ci-dessus reprend son activité première si

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 623.

(2) Cette réaction correspond à celle des acides indifférents vis-à-vis de la laccase (Bertrand, *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 340) et aussi à celle des phosphates acides, également indifférents d'après mes propres observations.

on lui restitue une quantité de phosphate bibasique équivalente à celle qu'il était présumé contenir au début, en se fondant sur son alcalinité initiale à l'hélianthine.

5° Pour une quantité déterminée d'enzyme il existe une dose optima de phosphate, au-dessus de laquelle toute nouvelle addition reste sans effet, si la réaction du milieu ne change pas.

6° Dans le cas du sulfoconjugué d'alizarine l'acidité du milieu, croissant à mesure que l'oxydation progresse, arrête celle-ci peu après son début; mais la réaction reprend avec force dès qu'on ajoute un phosphate bibasique. L'addition d'un sel de manganèse peut ici rester sans effet.

7° Les sels organiques de la macération se comportent dans leurs propriétés essentielles comme un mélange de phosphates acides et de phosphates neutres où ces derniers domineraient. L'ébullition fait disparaître ces caractères et le dosage de l'acide phosphorique montre que ces sels activants ne sont pas des phosphates minéraux.

8° Les citrates tribasiques se comportent sensiblement comme les phosphates métalliques, mais les citrates acides exercent sur la réaction une action paralysante, ce qui les distingue des phosphates monobasiques indifférents.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Invertines et lactases animales. Leur spécificité.* Note de M. H. **Bierry**, présentée par M. Dastre.

Les diastases qui hydrolysent les hydrates de carbone constituent le groupe le mieux connu de ferments solubles. La question de leur individualité a été souvent posée; il semble que c'est toujours dans le sens de cette individualité qu'elle ait été résolue. Comme nous ne savons ni séparer les uns des autres, ni isoler à l'état de pureté les divers ferments solubles, ce problème de la spécificité ne peut être abordé qu'indirectement. Prenons l'invertine comme exemple. L'invertine est caractérisée par la propriété de dédoubler le saccharose en une molécule de glucose et une molécule de lévulose : pour qu'on puisse dire que son action est spécifique, il faut et il suffit qu'on puisse trouver un ou plusieurs mélanges diastasiques (naturellement après avoir fait varier les conditions du milieu), capables d'hydrolyser le saccharose, et contenant par conséquent de l'invertine, et incapables d'agir sur aucun des autres sucres : lactose, maltose, etc., ou leurs dérivés. Cette définition de la spécificité, admise au début, a fourni la classification des diastases actuelles; il est donc logique de la conserver et de la

pousser jusqu'au bout en l'appliquant aux diverses diastases animales : invertines et lactases entre autres.

Invertines animales. — J'ai fait avec M. Giaja [1] et M. G. Barthet [2] l'étude comparée de l'action d'invertines animales, provenant de deux sources très différentes (invertine extraite de l'intestin grêle du chien, invertine obtenue avec le suc gastro-intestinal d'*Helix pomatia*), sur le saccharose, le raffinose, le gentianose [3] et le stachyose [4], ces deux derniers obtenus cristallisés par les procédés de G. et C. Tanret. L'action ménagée d'un acide ou d'un premier ferment a ceci de commun pour ces sucres, qu'elle se traduit dans tous les cas par la séparation d'une molécule de lévulose.

Les macérations d'intestin grêle de chien dédoublent le saccharose seulement ; le suc gastro-intestinal d'*Helix* hydrolyse au contraire avec la plus grande facilité, non seulement le saccharose, mais encore le raffinose, le gentianose et le stachyose (mannéotétrose), et l'action est déjà manifeste au bout de 3 heures.

Il résulte de ces observations que le ferment soluble qui agit sur le sucre de canne, dans l'intestin du chien, diffère de l'invertine des Mollusques, ou que les Mollusques sécrètent un ferment particulier du raffinose, du gentianose et du stachyose. Il semble que cette dernière hypothèse soit la bonne, car le suc digestif d'autres Invertébrés : Aplysie (*Aplysia punctata,* Mollusques) et Homard (*Homarus vulgaris,* Crustacés), tout en hydrolysant le saccharose, reste sans action sur le raffinose et le stachyose.

Le raffinose, le gentianose et le stachyose peuvent être considérés respectivement comme des fructosides de mélibiose, de gentiobiose, de manninotriose; ils ont tous un pouvoir rotatoire droit et donnent tous du *d*-fructose au premier stade d'hydrolyse; je propose de donner au ferment qui effectue dans ces polyoses la séparation du lévulose, le nom de *lévulo-polyase*.

Ainsi l'invertine des animaux supérieurs fait une distinction entre la structure chimique de ces polyoses et la structure du saccharose qui peut cependant, lui aussi, être considéré comme un dérivé du *d*-fructose. On voit une fois de plus qu'on peut demander aux ferments solubles, en tant que réactifs spécifiques de groupements d'atomes, des indications que ne pourraient fournir les méthodes chimiques actuelles.

Lactases animales. — L'étude comparée des lactases animales a été faite sur les dérivés d'un même corps, le lactose.

Avec M. Giaja [5] j'ai montré que le suc gastro-intestinal d'*Helix* dédouble le lactose, l'acide lactobionique et la lactosazone. Dans tous les cas il y a production de galactose libre. En ce qui concerne l'acide lactobionique et la lactosazone, c'est la première fois qu'on les hydrolyse par un ferment. Em. Fischer, qui a montré que l'acide lacto-

---

(1) *Comptes rendus Soc. Biologie,* 24 novembre 1906.

(2) *Comptes rendus Soc. Biologie,* 11 avril 1908 et décembre 1908.

(3) G. Tanret, *Contribution à l'étude de la gentiane* (*Thèse de Médecine,* Paris, 1905). — Je remercie M. le Dr Tanret d'avoir obligeamment mis à ma disposition du gentianose et du stachyose pour amorcer mes cristallisations.

(4) C. Tanret, *Bulletin de la Société chimique,* 1903.

(5) *Comptes rendus,* 27 juillet 1908.

bionique, produit d'oxydation du lactose par l'eau bromée, se dédouble par les acides étendus et chauds en galactose et acide gluconique, a essayé également d'hydrolyser par les acides dilués cette lactosazone (HCl fumant transforme la lactosazone en lactosone, aldocétose que les acides scindent en glucosone et galactose-*d*) dans l'espoir d'obtenir soit de la glucozasone, soit de la galoctosazone, et d'en tirer une conclusion sur la façon dont le galactose et le glucose sont unis dans le lactose. Il n'a pas réussi : la lactosazone, chauffée avec SO^4H^2 très étendu, se transforme en anhydride ; chauffée avec l'acide plus concentré, elle se détruit et la phénylhydrazine est mise en liberté. Le dédoublement en galactose et glucosazone de la lactosazone par le suc d'*Helix* vient tout à fait à l'appui de la manière de voir du chimiste allemand, qui considère le lactose comme un galactoside de glucose. Je propose de donner à la diastase qui effectue l'hydrolyse de l'acide lactobionique le nom de *lactobionase*, en faisant remarquer que son action s'étend aussi à la lactosazone.

La lactase animale, extraite de l'intestin grêle du fœtus de vache et débarrassée d'albuminoïdes et d'électrolytes par filtrations successives et dialyse [1] contre l'eau distillée, sur sac de collodion, active sur le lactose, n'attaque pour ainsi dire pas l'acide lactobionique ou sa lactone, et reste sans action sur la lactosazone. Em. Fischer avait déjà vu que la lactase retirée des amandes, qui hydrolyse le lactose, ne touche pas à l'acide lactobionique ou à son sel de calcium.

Avec M. Ranc [2] j'ai étudié l'action des deux lactases sur le lactose-urée. Schorl [3] a montré que tout sucre possédant un groupement aldéhydique libre pouvait se combiner avec l'urée, sous l'influence catalytique des acides étendus. D'un côté l'aldose est actif par un de ses groupements $C=O$; de l'autre, l'urée par un de ses groupements NH^2, de sorte que la constitution de l'uréide devient

$$\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{C} = \mathrm{N} - \mathrm{CO} - \mathrm{NH}^2, \\ | \\ \mathrm{R} \end{array}$$

ce qui la rapproche des oximes et des hydrazones.

L'action de l'une ou l'autre lactase a pour effet de dédoubler le lactose-urée, avec production de galactose libre, tandis que les acides étendus à chaud effectuent seulement la séparation de l'urée d'avec le lactose.

Em. Fischer et F. Armstrong [4], qui ont obtenu par synthèse le galactosidoglucose, le glucosidogalactose, le galactosidogalactose, l'isolactose, ont constaté que les trois premiers étaient hydrolysés par la lactase retirée des amandes et n'étaient pas touchés par la lactase du kéfir, et que le contraire avait lieu pour l'isolactose.

Les deux lactases retirées des amandes ou du kéfir produisent cependant le dédou-

---

(1) Bierry et G. Schœffer, *Comptes rendus Soc. Biologie*, 27 avril 1907.

(2) *Comptes rendus Soc. Biologie*, mars 1909.

(3) *Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas*, 1903.

(4) *B. d. d. chem. Gesell.*, t. XXXV, 1902, p. 3144.

blement du lactose en glucose et galactose. Les deux lactases retirées des amandes ou du kéfir produisent cependant le dédoublement du lactose en glucose et galactose; il s'agit bien d'espèces d'un même genre *lactase*, car tout ferment, quelle qu'en soit la source, qui attaque tel ou tel dérivé complexe de la série du lactose, hydrolyse toujours le lactose premier terme de cette série.

La notion de pluralité d'espèces dans un genre *diastase* n'a rien qui doive nous surprendre, étant données nos connaissances actuelles sur la variété du nombre des diastases qu'une cellule peut produire. Elle permet de comprendre pourquoi des substances isomères sont ou ne sont pas utilisées par la cellule, et elle rend compte des distinctions si délicates que cette même cellule vivante peut établir entre des corps excessivement voisins qui peuvent cependant présenter des cas d'isomérie secondaire d'ordre non stéréochimique.

PATHOLOGIE. — *Piroplasmose bovine des environs d'Alger.* Note de MM. **H. Soulié** et **G. Roig**, présentée par M. Laveran.

Pour nous rendre compte de la fréquence de la piroplasmose bovine dans la plaine de la Mitidja ([1]), nous avons fait des prélèvements de sang de tous les animaux d'un certain nombre de fermes, des malades comme aussi de ceux qui avaient toutes les apparences de la santé. Nos examens ont duré 5 mois, de juin à octobre.

Nous avons ainsi examiné le sang de 525 bovins, presque tous de race indigène, répartis dans une trentaine d'exploitations agricoles. Nous avons constaté la présence de piroplasmes dans le sang de 390 sujets, soit dans 74 pour 100 des cas examinés. La richesse en parasites a été très inégale; nous avons groupé, sous ce rapport, les animaux en trois catégories : parasites rares lorsqu'on trouve un parasite tous les cinq-six champs en moyenne, fréquents lorsqu'on en observe tous les un-deux champs, très fréquents lorsqu'on en rencontre plusieurs par champ. La répartition a été la suivante : animaux à parasites rares, 309; fréquents, 34; très fréquents, 47. Presque tous ces derniers étaient cliniquement malades et ont succombé pour la plupart; les animaux à parasites fréquents étaient également malades et quelques-uns ont fini par mourir; quelques rares bovins à parasites rares sont également morts, soit de cachexie, soit d'une maladie intercurrente. Au total, la mortalité s'est élevée à 51. Le pourcentage de nos examinés est le suivant : indemnes, 26 pour 100; parasites rares, 59 pour 100; parasites fréquents, 6 pour 100; parasites très fréquents, 9 pour 100.

Les piroplasmes bacilliformes, en virgule, en épingle, existent surtout parmi les

([1]) H. Soulié et G. Roig, *Comptes rendus*, 20 et 27 janvier 1908.

animaux atteints de piroplasmose latente et paraissant en bonne santé. Les formes annulaires ou ovoïdes, toujours de petite taille, se trouvent dans les cas à parasites fréquents et très fréquents. Les bovins cliniquement malades, mais à parasites rares, ont montré des hématies déformées, à granulations basophiles, variables comme taille et comme nombre.

Avec le concours de MM. Claude et Serve, nous avons examiné le sang de 50 taurillons abattus à Alger et livrés à la consommation : 23 étaient parasités, 27 indemnes.

Nous avons inoculé le sang d'animaux atteints de piroplasmose à des bovins indigènes et à une vache de race française.

Les premiers ont été gracieusement mis à notre disposition par M. André Marès, propriétaire à Mahelma. Le sang inoculé était riche en parasites ; il a été injecté dans la jugulaire de cinq bovins, le 13 novembre 1907, dans les conditions suivantes :

A. Taurassin indigène, 18 mois, reçoit 20^{cm^3} de sang.
B. Génisse indigène, 18 mois, reçoit 80^{cm^3} de sang.
C. Taurassin indigène, 18 mois, reçoit 100^{cm^3} de sang.
D. Vache Guelma, 12 ans, reçoit 100^{cm^3} de sang.
E. Vache croisée, 8 ans, reçoit 40^{cm^3} de sang.

Ces animaux étaient nés à la ferme ou s'y trouvaient depuis longtemps ; ils n'avaient pas de tiques, présentaient toutes les apparences de la santé et leur sang ne contenait pas de parasites. Les résultats ont été les suivants :

A. Le 20 novembre, fièvre, perte de l'appétit, décoloration des téguments ; parasites rares ; amélioration progressive ; trois mois après, guérison et disparition des piroplasmes.

B. C'est l'animal qui a le plus réagi. Le 20 novembre, fièvre, perte de l'appétit; quelques jours après, coloration jaune intense des muqueuses et de la face interne des oreilles, amaigrissement considérable. Les parasites ont apparu dans le sang circulant le sixième jour après l'inoculation et sont devenus très fréquents le dixième jour. Pendant 3 mois l'animal reste amaigri, les muqueuses jaunes, le sang riche en parasites. Peu à peu, l'état s'améliore, l'animal a repris les apparences extérieures de la santé, mais conserve encore de rares parasites dans le sang, 6 mois après l'inoculation.

C. Le 28 novembre, les muqueuses ont pris une coloration jaune safran; fièvre modérée ; parasites rares. Le 30 décembre, l'animal paraît guéri, quoiqu'il ait encore des parasites. Abattu pour la consommation.

D. Le 20 novembre, fièvre forte, coloration jaune des muqueuses et de la face interne des oreilles. Parasites rares. Disparition des symptômes cliniques, non des parasites, qui existent encore dans le sang 6 mois après.

E. Suites peu sensibles, consistant en fièvre modérée, coloration jaunâtre des muqueuses; parasites rares. Le 27 mars, les parasites ont disparu ; la vache met bas un veau sain.

Nous avons inoculé également une vache laitière, race de Savoie, âgée de 8 ans, le

15 septembre 1908. Nous injectons dans la jugulaire 100^{cm^3} de sang riche en parasites. Pendant les trois premières semaines, l'animal conserve toutes les apparences de la santé. Le sang, fréquemment examiné, ne contient pas de piroplasmes. Le 5 octobre, l'appétit diminue et la fièvre apparaît, sans qu'il soit possible de constater dans le sang la présence de parasites. Le 8, l'état s'aggrave; le 9, les muqueuses prennent une teinte jaune safran; les urines sont très foncées, acajou. Le 10 et le 11, la fièvre disparaît, sans pour cela qu'aucun aliment puisse être ingéré. Examen du sang : pas de parasites, globules inégaux, déformés; métachromasie; granulations basophiles dans les hématies variables comme nombre et comme taille. L'animal meurt dans la nuit du 11 au 12. L'autopsie est pratiquée par MM. Claude et Fleury, qui constatent toutes les lésions de la piroplasmose. La rate pèse 1860^g, le foie 7335^g. Des frottis de sang, de foie, de rate, de rein, de cœur ne présentent pas de parasites. Les ensemencements faits avec le sang du cœur, du foie et de la rate sont stériles.

Malgré l'absence de parasites, nous croyons que l'animal a succombé à une piroplasmose à forme toxique, comme Lignières et d'autres auteurs en ont cité des exemples.

Par ses caractères morphologiques et par son inoculabilité, le piroplasme que nous avons étudié se rapproche du *Piroplasma mutans* décrit par Theiler au Transvaal et du *P. annulatum* décrit par Dschunkowsky et Luhs en Transcaucasie.

PATHOLOGIE. — *Calcification des lésions tuberculeuses chez les Bovidés; leur richesse en bacilles de Koch.* Note de M. **Piettre**, présentée par M. Roux.

On admet, d'une façon générale, que les lésions tuberculeuses calcifiées sont des lésions guéries; l'apparition de sels calcaires dans des foyers spécifiques signale donc la disparition de la virulence. Cette conception est une conséquence logique de ce qu'on sait des tuberculoses expérimentales chez des animaux peu sensibles. Chez la gerbille, en particulier, autour des bacilles de Koch se font très rapidement des dépôts concentriques de sels terreux; de même dans l'actinomycose ce procédé de minéralisation aboutit à la production de crosses. Il s'agit donc, dans ces deux exemples, d'une réaction défensive de l'organisme, puisque les bacilles ainsi englobés d'une enveloppe calcaire ont perdu leur vitalité et au moins leur virulence. Or, chez les Bovidés, la calcification des lésions tuberculeuses ne correspond pas à une disparition des bacilles ou à un affaiblissement de leur vitalité.

Au cours d'examen de centaines de lésions tuberculeuses, pratiquées dès 1902, au service sanitaire d'inspection des Halles centrales, sur des vis-

cères et des viandes de toute provenance, nous avons été frappés tout d'abord par les deux faits suivants : grande fréquence dans les lésions calcifiées, de bacilles tuberculeux parfois très nombreux, parfaitement colorables et virulents; et, par contre, rareté ou absence de bacilles dans les lésions purulentes.

Parmi les lésions calcifiées qui ont éveillé notre attention deux cas surtout nous ont paru typiques. Dans le premier il s'agissait d'une plaque fibro-calcaire située au niveau de l'articulation fémoro-tibio-rotulienne, sur la face externe de l'ovonévrose du grand adducteur de la cuisse. De couleur blanc nacré, à bords irréguliers, elle faisait une saillie de l'épaisseur et de la dimension d'une pièce de 5^{fr}. Elle contenait dans sa substance un très grand nombre de bacilles tuberculeux.

Même richesse dans le deuxième échantillon de lésion calcifiée; c'était un ganglion du médiastin postérieur, extrêmement hypertrophié, pesant 334^{g}. Les lésions purulentes non calcifiées sont assez rares, on les rencontre cependant dans le tissu pulmonaire des Bovidés adultes. La recherche très minutieuse des bacilles de Koch nous a donné le plus souvent des résultats négatifs; les parties centrales, complètement macérées, sont plus fréquemment stériles que les portions périphériques en contact avec les parois bourgeonnantes des abcès.

Nous avons en même temps réalisé une série d'inoculations au cobaye.

Grâce à cette méthode de recherche beaucoup plus rigoureuse, nous avons pu constater sans doute la présence de bacilles dans des foyers où l'examen par simple coloration était impuissant, mais aussi démontrer que les lésions calcifiées sont très fréquemment et très abondamment virulentes.

8 cobayes ont reçu sous la peau ou en péritoine des produits purulents : 6 ont été infectés.

12 cobayes ont été inoculés avec des lésions calcifiées, 8 ont pris la maladie qui chez 3 d'entre eux a affecté une marche rapide grave, donnant des lésions étendues de nécrose sur le foie et la rate.

Tout récemment nous avons repris ces observations, au Laboratoire des Halles, avec la collaboration de M. Langrand, et recherché systématiquement le bacille de Koch dans les différentes formes des lésions tuberculeuses qu'on rencontre en inspection des viandes.

Ces lésions se présentent sous les cinq aspects suivants :

1° Tubercules translucides (très rares);
2° Tubercules caséeux;
3° Abcès;
4° Infiltration;
5° Nodosités fibreuses (chez les jeunes sujets), foie, rate.

Sauf 1° et 5°, toutes ces formes peuvent être calcifiées.

Voici les résultats de 52 examens :

		Tubercules caséeux.	Abcès.	Infiltration.	Totaux.
Lésions calcifiées.....	Présence de bacilles.	18	2	2	22
	Absence	15	2	1	18
Lésions non calcifiées.	Présence de bacilles.	0	0	0	0
	Absence	5	5	2	12

On voit donc :

1° Que 76,92 pour 100 des lésions tuberculeuses sont calcifiées ;

2° Que 55 pour 100 des lésions tuberculeuses calcifiées contiennent des bacilles au seul examen bactériologique.

Sans nous arrêter dans cette Note sur la forme, la composition des dépôts calcaires, nous pouvons dire que, d'une façon générale, dans les lésions calcifiées riches en bacilles, les petites masses minérales isolables sont irrégulières, très dures, de coloration plutôt blanchâtre; qu'elles sont surtout granuleuses, muriformes, assez friables, jaunâtres dans les lésions peu virulentes ou stériles.

De ces recherches on peut tirer quelques conclusions importantes au point de vue hygiène et thérapeutique :

1° Chez les Bovidés la calcification des lésions tuberculeuses n'est pas un signe de guérison, elle n'est peut-être pas même un effort de défense; il n'y a aucune relation entre la virulence et le degré de calcification.

2° Au point de vue hygiène alimentaire, il est nécessaire de soumettre à un examen minutieux les diverses lésions de tuberculose pour juger de leur danger.

3° L'âge même très approximatif d'une lésion ne peut être basée sur la présence ou l'absence de calcaires.

4° Si la présence de sels minéraux n'est pas une réaction de défense organique, toute méthode thérapeutique basée sur l'introduction de sels calcaires dans l'économie devient illusoire et peut-être dangereuse.

ZOOLOGIE. — *Sur la cavité palléale et ses dépendances chez les Bulléens.* Note de MM. **Rémy Perrier** et **Henri Fischer**, présentée par M. Edmond Perrier.

On connaît depuis longtemps, chez les Actéons et les Scaphandres, l'existence d'un diverticule de la cavité palléale, formant un long tube terminé en cul-de-sac, qui s'enroule dans la coquille, parallèlement à la masse viscérale, mais sans se souder à celle-ci. Nous avons constaté que ce

cæcum palléal se retrouve chez tous les Bulléens, avec d'intéressantes variations morphologiques, mais conservant partout une même structure anatomique, que nous avons mise en évidence.

Le caractère le plus typique de ce cæcum est la présence, dans toute sa longueur, de deux bandes ciliées, l'une supérieure, l'autre inférieure, formées par un épithélium très régulier et portant de hauts et puissants cils vibratiles. Elles se continuent, en outre, jusqu'au bord du manteau, sur le plafond et le plancher de la région postérieure de la cavité palléale. Dans cette région, le plancher est d'ailleurs constitué par le lobe palléal inférieur, de sorte que les bandes ciliées appartiennent l'une et l'autre au manteau. Ces bandes ciliées courent généralement sur la crête de bourrelets plus ou moins saillants, que nous appellerons respectivement *raphé supérieur* et *raphé inférieur*. L'épaisseur des raphés est occupée par un tissu conjonctif extrêmement lacunaire; notamment, un vaste sinus s'étend au-dessous de la bande ciliée, dans toute la longueur de celle-ci, et persiste même dans les points où le raphé fait une saillie à peine sensible.

Le raphé supérieur est toujours un peu en avant du raphé inférieur, mais ils sont exactement parallèles l'un à l'autre. Le raphé inférieur est toujours plus développé que le raphé supérieur; tous les deux s'atténuent vers le fond du cæcum, mais les deux bandes ciliées se continuent jusqu'à l'extrémité de celui-ci.

Le cæcum palléal peut présenter trois types différents :

1° *Cæcum libre*. — Cette disposition a tout naturellement frappé les observateurs et c'est la seule forme qui ait été décrite. Chez l'Actéon, il se prolonge suivant plusieurs tours de spire. Le raphé inférieur est particulièrement développé, au moins dans sa partie palléale proprement dite : c'est un bourrelet volumineux, godronné sur son versant antérieur, et portant sur sa crête la bande ciliée, qui est ici très mince, et qui se prolonge jusqu'au bord palléal. On retrouve sur le lobe palléal supérieur une bande ciliée exactement semblable, mais elle marque seule la place du raphé, qui est à peine saillant. Au bord libre du manteau, elle détermine une petite dent, que suit une petite lamelle squamiforme qui prolonge le manteau et est comme cousue à son bord libre. Les deux raphés séparent incomplètement de la cavité palléale une sorte de couloir, à parois fortement glandulaires, qui se continue dans le cæcum par l'une des rampes qu'y déterminent les deux raphés, l'autre rampe allant à la cavité branchiale. Le revêtement glandulaire est fortement réduit dans le cæcum; on n'y trouve plus que quelques cellules mucipares banales; cet organe ne mérite donc pas les noms de *cæcum glandulaire* et de *glande spirale* que lui ont donnés les auteurs. Le revêtement glandulaire du couloir est une partie de la glande à mucus, dont une autre partie forme une bande semblablement différenciée en avant du raphé supérieur, et rejoint,

vers le bord du manteau, la glande semi-lunaire, à mailles réticulées, qui s'étend jusqu'à la commissure palléale antérieure, et se continue même dans la gouttière supracéphalique.

Les *Aplustrum* ont un cæcum semblable. Bergh l'a décrit chez quelques espèces; nous l'avons retrouvé dans *A. thalassiarchi,* où il n'avait pu le mettre en évidence. Il a ici la forme d'un triangle à large ouverture et fort court; sa pointe supérieure est seule libre sur une très petite étendue; encore se soude-t-elle au bord postérieur du muscle columellaire; les raphés et les bandes ciliées sont semblables à ceux des Actéons avec lesquels ce genre présente, d'ailleurs, d'autres relations inattendues et ignorées jusqu'à présent. Même chose encore chez le Scaphandre, mais les deux raphés y sont beaucoup moins saillants, tandis que les bandes ciliées sont fort larges et, arrivées au voisinage du bord libre, se recourbent brusquement en arrière vers le siphon cloacal. La glande à mucus est uniquement formée de glandes de Blochmann.

2° *Cæcum adhérent.* — Dans le genre *Acera* existe un volumineux cæcum, mais celui-ci est soudé à la masse viscérale, en même temps que laquelle il s'enroule; aussi a-t-il passé inaperçu. Il est pourtant extrêmement développé et, chez *A. soluta,* s'étend même jusqu'à l'extrémité du tortillon; le rectum le suit sur une grande longueur. Le raphé inférieur, assez volumineux, est sur presque toute sa longueur soudé au rectum. La bande ciliée qui le recouvre est large et s'étale en forme de spatule en atteignant le bord palléal. La bande ciliée supérieure a la même forme, mais son raphé est peu indiqué. L'existence de ce cæcum montre que le flagellum palléal externe, caractéristique des Acères, que Bergh homologuait au cæcum des Scaphandres, n'a rien de commun avec lui. *Acera* est ainsi nettement rattaché aux Bulléens; par contre, l'existence d'une véritable glande de Bohadsch, que nous avons pu identifier avec celle des Aplysies, montre les étroits rapports de ces deux formes, que Mazzarelli a le premier mis en lumière.

Le même type de cæcum adhérent se retrouve dans *Philine* et *Doridium;* mais en raison du raccourcissement de la spire, ce cæcum est plus petit, plus fortement enroulé; en outre, le raphé inférieur, très saillant chez *Doridium*, se sépare du rectum par un très profond sillon et limite en arrière une volumineuse glande à mucus différenciée, dispositions qui conduisent au type suivant.

3° *Cæcum exogyre.* — Chez les Bulles, le cæcum présente une disposition toute particulière : il est très court et, au lieu de s'enrouler parallèlement à la masse viscérale, il est complètement dévié et forme une spirale plane, qui se dirige en arrière, vers la commissure cloacale, mais s'y termine en cul-de-sac. Le raphé inférieur, que porte le plancher du cæcum, se continue sur le plancher de la cavité palléale, décrit un cercle presque complet, pour revenir se terminer au bord libre du siphon cloacal. Ce raphé détermine un disque, qui fait fortement saillie à la partie postérieure du plancher de la cavité branchiale, et il est bordé en avant par une profonde rigole, où se loge la branchie. Le raphé supérieur a la même forme; tous deux portent une large bande ciliée. L'intérieur du disque ainsi limité, aussi bien à la face supérieure qu'à la face inférieure, est occupé par une glande à mucus très différenciée. Mais en dehors on

trouve de nombreuses glandes de Blochmann, surtout dans le voisinage du bord libre du manteau. La même disposition existe chez *Atys* et chez *Haminea*, mais dans cette dernière les glandes de Blochmann manquent, et la glande discoïde est la seule glande à mucus.

PALÉONTOLOGIE. — *Les Bryozoaires fossiles du Miocène moyen de Marsa-Matrouh, en Marmarique.* Note de M. **Ferdinand Canu**, présentée par M. H. Douvillé.

Les Bryozoaires fossiles de l'Égypte sont très peu connus. En 1883, Th. Fuchs [1] en a fait connaître quelques-uns provenant du Miocène de l'oasis de Siouah. Moi-même [2], en 1904, j'ai décrit quelques espèces provenant du Lutécien du Mokattam, du Burdigalien de Dar el Beda et de Gebel Geneffe, du Plaisancien de Gebel Chelloul.

Récemment, M. Pachundaki, mon savant collègue et ami, m'a communiqué une importante collection provenant de Marsa-Matrouh, en Marmarique. Elle comprend une quarantaine d'espèces. La plupart des spécimens sont parfaitement conservés et se prêtent à une étude facile et à une détermination exacte. Il y a notamment des Cellépores très remarquables par leur énorme volume. Ils témoignent, d'une part, du peu de profondeur des eaux et de leur thermalité élevée, et, d'autre part, d'une exubérance vitale comparable à celle qui peut être constatée dans les autres localités connues du même étage helvétien.

Quelques échantillons n'ont pu être rapportés aux espèces fossiles connues des divers étages méditerranéens. Ils appartiennent aux genres *Crisia*, *Hornera*, *Farcimia*, *Microporella*, *Hippoporina*, *Diazeuxia*, tous d'ailleurs vivant actuellement dans la Méditerranée et la mer Rouge.

Un certain nombre d'espèces vivent encore dans la mer Rouge, où elles ont été signalées depuis longtemps par Savigny [3].

---

(1) Th. Fuchs, *Beitrage zur Kenntniss des Miocænfauna Ægypteus und der libyschen Wüste* (*Paleontographica*, 1883).

(2) F. Canu, *Les Bryozoaires fossiles de l'Égypte*, Contr. I (*Bull. Inst. égyptien*. 4e série, t. IV, 1904).

(3) J.-C. Savigny, *Description de l'Égypte : Hist. nat.* (*Pl. VI-XIV*). — J.-V. Audoin, *Explication sommaire des planches de Polypes de l'Égypte et de la Syrie. publiées par J.-C. Savigny*, 1826.

Treize espèces se retrouvent simultanément dans l'Helvétien du midi de la France et dans les faluns de Touraine. Ce sont :

Membranipora Lacroixi Aud., *M. monostachys* Bk., *Cribrilina radiata* Moll., *Onychocella angulosa* Rss., *Micropora andegavensis* Mich., *Schizoporella unicornis* Jh., *Sch. auriculata* Hass., *Sch. linearis* Hass., *Sch. monilifera* M. Edw., *Retepora cellulosa* L., *R. Beaniana* King, *Stomatopora major* Jh., *St. granulata* M. Edw.

Huit espèces n'ont été trouvées que dans l'Helvétien de la France méridionale. Ce sont :

Membranipora diadema Rss., *M. Dumerili* Aud., *Porella macrochila* Rss., *Cellepora globularis* Bronn, *C. polythele* Rss., *Osthimosia coronopus* Bk., *Diastopora flabellum* Rss., *Fungella multifida* Bk.

Cinq espèces, non encore observées dans l'Helvétien de la France méridionale, se retrouvent cependant dans les faluns de Touraine. Ce sont :

Cupularia umbellata Def., *Cellepora parasitica* Mich., *Stomatopora rugulosa* Rss., *Proboscina dilatans* Jh., *Pr. expansa* Hks.

Des constatations analogues pourraient être faites avec l'Helvétien d'Italie, de Sardaigne, d'Algérie, d'Espagne. Il y a donc une grande unité de faune dans l'étage. La Méditerranée communiquait alors largement avec l'Atlantique.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la cause de la chaleur des roches terrestres.* Note de M. **J.-A. Le Bel**, présentée par M. Arm. Gautier.

J'ai signalé autrefois, dans une suite de Communications adressées à la Société de Physique, que diverses matières, en particulier le granit et le sable, entourées d'une gaine isolante d'asbeste, manifestent une température supérieure de 0°,02 ou 0°,03 à celle de leur enceinte; j'ai toujours attribué ce phénomène à l'effet d'un rayonnement dont la nature restait douteuse.

Depuis lors mes expériences ont été confirmées par M. Twing, qui

employait des dispositifs fort différents et le thermomètre électrique au lieu du thermomètre à mercure; par contre on s'accorde, généralement, à attribuer ce phénomène à une radioactivité de la roche. Cette hypothèse serait rationnelle si, comme l'a cru Curie, la chaleur du radium était due à un rayonnement extérieur; mais on sait aujourd'hui qu'il n'y a pas de radioactivité sans production d'émanation et décomposition de la matière radiante, la présence dans la roche d'une matière décomposable comme le radium ne peut donc expliquer la permanence du phénomène calorifique à travers la suite des temps.

Si l'hypothèse de la radioactivité est contraire à la théorie, elle l'est encore bien plus à l'expérience. J'avais toujours remarqué que la nature des murs et plafonds formant la chambre où l'on expérimente exerce une influence considérable sur la réussite de l'expérience; aussi, lorsqu'il s'est agi de construire la cave où j'expérimente aujourd'hui, j'ai exigé une voûte en calcaire, alors qu'il est d'usage, à Paris, de faire cette sorte de travaux en pierre meulière.

L'exactitude de ces premières observations, faites d'abord en cave et d'une façon un peu irrégulière, fut confirmée par une observation faite au deuxième étage [1] dans une chambre à température constante avec enceinte de 20^{cm} de sable soutenue par des cylindres de bois mince. Dans ce milieu, le cylindre de sable de 30^{cm} sur 30^{cm} entouré de $7^{cm},5$ d'asbeste ne présentait plus aucun excédent.

J'ai aussi fait cette observation qu'une enceinte de zinc d'un demi-millimètre d'épaisseur permet encore d'observer un excédent de $0^{o},02$. Si l'on rend cette enceinte étanche et qu'on sèche avec $CaCl^2$ l'air déplacé par les variations de pression, on peut opérer dans les lieux humides sans inconvénients et transporter dans la cave, profonde de 20^{m}, toutes les expériences que le zinc ne trouble pas; on est alors délivré de l'inconvénient des thermostats. J'ai observé, dans ces conditions, qu'une enceinte de paraffine de 1^{cm} d'épaisseur réduit le chiffre observé à moins de $0^{o},005$, ce qui constitue la limite de ce qu'on peut observer avec certitude. Avec enceinte de carreaux de vitre, on avait $0^{o},01$.

L'influence de l'enceinte est donc indiscutable; par conséquent, la partie

---

[1] Les parois de la chambre étaient en calcaire et plâtre. Il est utile de signaler ces détails, parce que certains phénomènes ne se reproduisent pas identiquement hors du sol et à 20^{m} sous terre.

principale de la chaleur des roches est due, non pas à la radioactivité, mais à l'effet d'un rayonnement venu de l'extérieur dont je me réserve de continuer l'étude.

M. L. Thouveny adresse une Note intitulée : *Le vol ramé et les formes de l'aile.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

La séance est levée à 5 heures.

Ph. v. T.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 29 mars 1909.

Transmission automatique de l'heure de l'Observatoire de Besançon à l'Hôtel de Ville, à l'Université, au domicile des fabricants d'horlogerie, etc., par M. A. Sallet. Besançon, J. Millot et Cie, 1909; 1 fasc. in-8°.

Statistique générale de la France. Résultats statistiques du recensement général de la population effectué le 4 mars 1906. Tome I. Première Partie : *Introduction. Population légale ou résidence habituelle pour la France entière;* publié par le Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. Direction du Travail. Paris, Imprimerie nationale, 1908; 1 fasc. in-4°.

Bulletin de l'Institut océanographique, fondation Albert Ier, Prince de Monaco; nos 131-134, 15 janvier au 28 février 1909. Monaco; 4 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société zoologique de France; t. XXXIII, nos 1 à 10, 31 mars 1908 au 30 janvier 1909. Paris; 6 fasc. in-8°.

Revue scientifique du Bourbonnais et du Centre de la France, publiée sous la direction de M. Ernest Olivier; 21e année, 1908; 22e année 1909, 1er trimestre. Moulins, Etienne Auclaire; 1 vol. et 1 fasc. in-8°. (Hommage de M. E. Olivier.)

Die mittlere Temperatur der Luft im Meersniveau, dargestellt als Funktion der geographischen Länge, Breite und Jahreszeit, von Dr H. Fritsche, Director des Observatoriums in Peking, mit 7 Isothermkarten der südlichen Hemisphäre. *Meteorologische Publication,* I. Riga, 1909; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Entwurf zu einer Gastheorie mit ruhenden Körpermolekülen, von Rudolph Uhlich. Doebeln, Adolph Thallwitz, 1909; 1 fasc. in-4°.

Palaeontologia Indica; new series, t. II, mem. 4; t. III, mem. 2. Calcutta, 1908; 2 fasc. in-f°.

Mount Wilson solar Observatory of the Carnegie Institution of Washington. Annual report of the Director, 1908. (Extr. du *Year Book,* nos 7, p. 146-157.) 1 fasc. in-8°.

Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse; Bd. LXXXI, 1908; mit 8 Tafeln, 2 Karten und 90 Textfiguren. Vienne, 1908; 1 vol. in-4°.

Ouvrages reçus dans la séance du 5 avril 1909.

Rapport sur les travaux du Bureau central de l'Association géodésique internationale en 1908, *et programme des travaux pour l'exercice de* 1909. Leyde, E.-J. Bill, 1909; 1 fasc. in-4°.

La pêche dans les abîmes, par S. A. S. le Prince Albert Ier de Monaco. (*Bulletin de l'Institut océanographique,* n° 137, 30 mars 1909.) Monaco; 1 fasc. in-8°.

Mission scientifique G. de Créqui-Montfort et E. Sénéchal de la Grange. *Anthropologie bolivienne,* par le Dr Arthur Chervin. Tome I, *Ethnologie, démographie, photographie métrique.* Tome II, *Anthropométrie.* Tome III, *Craniologie.* (Présenté par le Prince Roland Bonaparte. Hommage de l'auteur.)

Il centenario di Carlo Darwin, par G.-B. de Toni. (Extr. de la Revue *L'Università italiana;* 8e année.) Bologne, 1909; 1 fasc. in-8°.

Rapport sur le concours de réglage des chronomètres de l'année 1908, présenté à la Classe d'Industrie et Commerce de la Société des Arts de Genève, le 15 février 1909, par M. le Professeur Raoul Gautier, Directeur de l'Observatoire de Genève, suivi des textes du *Règlement chronométrique de l'Observatoire,* du 24 novembre 1908, et du *Règlement du concours de chronomètres.* S. l. [Genève]; 1 fasc. in-8°.

Les jeux d'orgue et leurs timbres, leurs combinaisons et les phénomènes acoustiques qu'ils présentent, par Charles Locher; 2e édition, traduction de Jean Bovet. Paris, Fischbacher, 1909; 1 vol. in-8°.

Department of terrestrial magnetism of the Carnegie Institution of Washington : annual Report of the Director, 1908; 1 fasc. in-8°.

Étude du champ électrique de l'atmosphère, faits nouveaux et vue théorique expérimentale, par Georges Le Cadet. Hanoï-Haïphong, 1908; 1 fasc. in-4°.

M. D. Francesco Faccin adresse les Opuscules portant les titres suivants : *Il catalogo astrofotografico della zona di Catania. — La kometo de Morehouse. — Il Nei Cieli. — Il passagio di Mercurio davanti al Sole del* 14 *novembre* 1907. Pavie, 1907-1908; 4 fasc. in-4°.

Catalogos da Fauna braziliera, editados pelo Museu Paulista. Tome II : *Os Myriapodos do Brazil,* por Henry-W. Brölemann. Saô Paulo, 1909; 1 fasc. in-8°.

Malayan Ferns. Handbook to the determination of the Ferns of the Malayan Islands, by W.-K. van Alderwerelt van Rosenburgh. Batavia, 1908; 1 vol. in-8°.

Étude sur le théorème de Fermat, prr Émile Sageret. Paris, L. Dulac, 1909; 1 fasc. in-8°.

Conditions du progrès de la philosophie positive, par A. Parachine, traduit du russe par Paul Tastevin. Moscou, 1909; 1 fasc. in-8°.

Signification réelle du terme « force » et loi de la conservation de l'énergie considérée comme principe cosmique, par A. Parachine, traduit du russe par Paul Tastevin. Moscou, 1909; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de l'Académie royale de Médecine de Belgique; 4e série, t. XXIII, n° 1. Bruxelles, Hayez, 1909; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 33e année, 1908-1909, 1er fascicule. Louvain, 1 fasc. in-8°,

Annaes scientificos da Academia Polytechnica do Porto, pub. sobre a direcçao de F. Gomes Teixeira; t. IV, n° 1. Coïmbre, 1909; 1 fasc. in-8°.

Atti della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri in Milano, anno 1908. Milan, 1908; 1 fasc. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 22 février 1909.)

Note de M. *Julius Gnezda,* Réactions colorées des corps indoliques avec les sucres :

Page 485, ligne 5 de la Note, *au lieu de* D = 1, 12, *lisez* D = 1, 19.

(Séance du 8 mars 1909.)

Note de M. *Th. De Donder,* Généralisation du théorème de Poisson :

Page 610, ligne 7, *au lieu de h*, lisez H.

Même page, lignes 13 et 15, *au lieu de* deuxième, lisez $2^{m-\text{ième}}$.

Page 611, ligne 3 en remontant, *au lieu de* forme quelconque, *lisez* fonction quelconque.